Série A, n° 453
N° d'ordre :
477

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Dora PESCHANSKI

1re THÈSE. — Contribution a la cinétique chimique des systèmes hétérogènes.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1er juillet 1947 devant la Commission d'examen.

MM. P. PASCAL..... *Président.*
P. JOB..... } *Examinateurs.*
E. BAUER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **PESCHANSKI.**

Prénom : **Dora.**

Nom de jeune fille : **KRONFELD.**

Date de la soutenance : 1er juillet 1947.

Numéro d'ordre : 477. *Série A*, nº 453.

PESCHANSKI (Dora). — Contribution à la cinétique chimique des systèmes hétérogènes. *Paris*, Masson, 1947. In-8º, 73 p., 47 fig.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris, 1947. Série A, 453. Nº 477.

PESCHANSKI (Dora). — Contribution à la cinétique chimique des systèmes hétérogènes. *Paris*, Masson, 1947. In-8º, 73 p., 47 fig.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris, 1947. Série A, 453. Nº 477.

PESCHANSKI (Dora). — Contribution à la cinétique chimique des systèmes hétérogènes. *Paris*, Masson, 1947. In-8º, 73 p., 47 fig.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris, 1947. Série A, 453. Nº 477.

Série A, n° 453
N° d'ordre :
477

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

DORA PESCHANSKI
Ingénieur chimiste I. C. C.
Attachée de Recherches au C. N. R. S.

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A LA CINÉTIQUE CHIMIQUE DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1er juillet 1947 devant la Commission d'examen.

MM. P. PASCAL..... *Président.*
P. JOB..... } *Examinateurs.*
E. BAUER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

P. MONTEL.....	T	Théorie des fonctions.
L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY .	T	Petrographie.
A. DENJOY.....	T	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE.....	T	Électronique et Radioactivité.
M. JAVILLIER	T	Chimie biologique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON....	T	Astronomie.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
CHRÉTIEN.....		Optique appliquée.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	T	Mathématiques générales.
CHATTON.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
A. CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique
KASTLER.....		Physique.
BAUER.....	T	Chimie-Physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A mes chers Parents

Monsieur et Madame A. KRONFELD

A MON MARI

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543514_0022

A Monsieur Marcel GUICHARD
Professeur honoraire à la Faculté des Sciences

Respectueuse gratitude.

A Monsieur G. VALENSI
Professeur à la Faculté des Sciences de Poitiers

Témoignage de ma vive reconnaissance.

CONTRIBUTION A LA CINÉTIQUE CHIMIQUE DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES

Par Mme Dora PESCHANSKI

INTRODUCTION

La partie de la cinétique chimique des systèmes hétérogènes se rapportant à la vitesse de formation d'une phase solide nouvelle sur la surface d'un corps solide primitif par réaction d'addition d'un agent quelconque est un sujet d'actualité. Outre son intérêt purement scientifique, lié à l'éclaircissement des mécanismes des divers types de réactions, la connaissance complète et une juste interprétation de ce phénomène pourraient conduire à des résultats d'un grand intérêt pratique :

1° En nous aidant à trouver des armes contre la corrosion des métaux qui, notamment aux hautes températures (résistances chauffantes), consiste très souvent dans la propagation plus ou moins rapide d'une nouvelle phase solide indésirable formée sur un corps solide primitif, par l'action du milieu ;

2° En nous donnant des éléments d'étude rationnelle et, par suite, de prévision de divers cas de catalyse hétérogène (1).

D'ailleurs, l'étude de ce genre de réactions se développe de deux manières bien distinctes : l'une étant purement empirique, l'autre théorique.

a) Un certain nombre de chercheurs, répondant à l'appel de l'industrie, ont étudié, par exemple, l'influence de la composition sur l'oxydabilité des alliages nickel-chrome (2).

b) D'autres ont tenté d'éclaircir les lois qui régissent ce genre de réactions pour parvenir à leur mécanisme intime.

Ce second mode de recherches exige, tout au moins au début, l'étude expérimentale des cas les plus simples (métaux purs et non alliages), dans des conditions suffisamment contrôlées pour que la reproductibilité soit effective. Jusqu'ici, l'on s'était surtout préoccupé de la vitesse d'attaque d'un métal par un métalloïde, le plus souvent l'oxygène, à température relativement élevée. L'on a ainsi étudié la

vitesse d'oxydation de Fe (33) et (4), Ni (5), (6), Co (7), Cu (5), (8), (9), (10), la vitesse d'halogénation de l'Ag (11), Cu (11), etc.

De nombreux renseignements se dégagent déjà de ces travaux :

a) Selon que le coefficient d'expansion Δ ou rapport des volumes équivalents de l'oxyde et du métal est inférieur ou supérieur à l'unité, la vitesse de la diffusion qui s'établit dans la couche de revêtement par le produit formé n'est pas ou est régulatrice (5), (12).

b) Dans le second cas, le phénomène obéit à la loi ordinaire de Fick (13).

c) Les coefficients de diffusion à l'état solide, à haute température, varient selon une expression analogue à la loi d'Arrhénius pour les vitesses de réactions des systèmes homogènes (14) et il en est donc de même pour le phénomène global hétérogène, ce dont on peut d'ailleurs donner une interprétation quantique (13).

d) En intégrant la loi différentielle de diffusion pour divers types de régimes (plan, cylindrique, sphérique), il est possible de préciser l'influence de la forme géométrique de l'échantillon primitif, dont la surface, offerte à la réaction, peut varier au cours du temps (15).

Dans le présent travail, je rapporte les résultats de mes recherches, effectuées au laboratoire d'Analyses et Mesures chimiques de la Sorbonne de 1937 à 1942 [1] sur la vitesse de neutralisation au voisinage de la température ordinaire, d'acides ou bases organiques solides par le gaz ammoniac ou le gaz chlorhydrique.

Le but poursuivi était donc essentiellement d'examiner si ces phénomènes, ayant lieu à des températures bien plus basses et entre molécules plus complexes que dans les cas étudiés jusqu'ici, étaient encore justiciables des mêmes lois et des mêmes mécanismes. Ce travail offrait de plus la possibilité d'étendre les vérifications expérimentales des lois de M. Valensi (*Comptes rendus*, **201** (1935), 602 ; **202** (1936), 309 ; **202** (1936), 414) sur l'influence géométrique sur la vitesse d'oxydation de métaux, à des nombreux cas nouveaux pour lesquels il eût été précisément difficile de s'assujettir au régime plan, et partant de là, de définir aussi rigoureusement que possible des paramètres de reproductibilité.

En plus de nombreuses expériences d'orientation sur des corps très divers, dont les particularités pratiques seront brièvement décrites plus loin, j'ai étudié et systématisé plus complètement les quatre systèmes suivants :

1° Acide benzoïque solide-ammoniaque (16), (17).
2° Acide succinique solide-ammoniaque (18).
3° β-naphtylamine solide-gaz chlorhydrique (19).
4° Métanitraniline solide-gaz chlorhydrique (20).

---

[1] La rédaction n'a pu en être terminée qu'en 1946-1947 par suite de ma déportation dans les forteresses allemandes et au camp de Ravensbrück de 1942-1945.

En ce qui concerne le plan d'exposition adopté, le premier chapitre rappelle et commente l'aspect général de la question ;

le second chapitre décrit les méthodes expérimentales ;

le troisième chapitre décrit les essais préliminaires ;

le quatrième chapitre rapporte les résultats obtenus sur les systèmes acides + NH_3 ;

le cinquième chapitre rapporte les résultats obtenus sur les systèmes bases + HCl ;

le sixième chapitre recherche une interprétation théorique applicable à tous ces résultats.

Une conclusion résume enfin les points qui paraissent acquis.

Avant d'aborder ces parties successives, je tiens à exprimer ici ma respectueuse gratitude à M. Marcel Guichard, professeur honoraire à la Sorbonne, pour l'hospitalité qu'il m'a offerte dans son laboratoire et l'intérêt affectueux qu'il m'a témoigné, à M. Gabriel Valensi, professeur à l'Université de Poitiers, à qui je dois l'indication du sujet, qui se rattache à l'ensemble de ses propres recherches, pour ses conseils très éclairés qui m'ont guidée tout au long de ce travail.

Je remercie, par ailleurs, MM. les professeurs Paul Pascal et Edmond Bauer, les membres du jury qui ont bien voulu examiner cette thèse et tout particulièrement M. le professeur P. Job, qui m'a accueillie dans son laboratoire, après la mise en la retraite de M. le professeur Guichard, et n'a cessé de me prodiguer ses encouragements et sa bienveillance.

Enfin je n'oublierai pas que c'est grâce aux subventions de la fondation Arconati-Visconti et du C. N. R. S. que j'ai pu assurer ma vie matérielle au cours de l'expérimentation et de la rédaction des présents résultats.

CHAPITRE PREMIER

CARACTÈRES CINÉTIQUES GÉNÉRAUX DES RÉACTIONS $A_{sol.} + B_{gaz} \rightarrow C_{sol.}$ A COEFFICIENT D'EXPANSION SUPÉRIEUR A L'UNITÉ

1° Formes des isothermes d'absorption selon l'aspect géométrique

Soit en un instant donné t, un corps solide A recouvert d'une couche compacte C du produit de réaction, elle-même en contact avec l'agent gazeux B en sa surface externe (fig. 1). Supposons en première approximation qu'un seul constituant de la phase nouvelle, par exemple le gaz, chemine à travers cette phase dans le sens de O vers Z pour nourrir la phase sous-jacente. La concentration de ce constituant est évidemment variable d'un point à l'autre de la couche transformée, mais on imagine facilement l'existence des surfaces équipotentielles, c'est-à-dire de mêmes concentrations. La quantité du gaz dQ traversant une telle surface durant un temps dt est proportionnelle à cette surface et à la chute de concentration x par unité de longueur c'est-à-dire à $\frac{\partial x}{\partial z}$, gradient de cette concentration, suivant la normale OZ à cette surface équipotentielle :

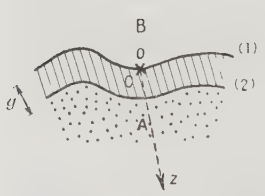


Fig. 1.

$$\frac{dQ}{dt} = -\mu \frac{\partial x}{\partial z} S. \qquad (1)$$

Le signe moins indique que le déplacement s'effectue vers la concentration décroissante ; μ est le coefficient de diffusion du gaz, c'est-à-dire la quantité de gaz qui, pendant l'unité de temps, traverse l'unité de surface S sous une chute de concentration motrice égale à l'unité par unité de longueur. Ce coefficient qui dépend en principe de la concentration, peut dans notre cas être considéré comme invariable, car le produit C formé est un composé défini, dont l'analyse ne montre pas d'écart par rapport à la formule stœchiométrique. Ce fait permet

d'admettre un régime de diffusion, c'est-à-dire que chaque couche du produit transformé reçoit à chaque instant la même quantité de gaz de la phase B, qu'elle en cède à la matière non attaquée.

a) Si l'échantillon solide soumis à l'action du gaz est en forme de lame à faces parallèles, la surface S offerte à la réaction est constante ; toutes les surfaces équipotentielles sont alors égales et invariables et ont chacune le même débit à chaque instant. Le gradient est donc lui-même uniforme et égal à un instant donné au rapport de la différence de concentration $(h_1 - h_2)$ du gaz sur les faces interne et externe de la couche formée et de son épaisseur (g) :

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{|\, h_1 - h_2 \,|}{g} = \frac{H}{g} \qquad (2)$$

(en désignant par H la différence $(h_1 - h_2)$, ou solubilité du gaz dans les conditions physiques données).

Mais dans les conditions sus-mentionnées (parallélisme et égalité de surfaces équipotentielles) l'épaisseur g du produit transformé est elle-même uniforme et égale à :

$$g = \frac{M.Q}{D.S}$$

Q étant toujours évalué en prenant comme unité les masses équivalentes ; M, poids moléculaire, D, densité du produit formé. En remplaçant g par sa valeur dans l'équation (2) on a :

$$\left|\frac{\partial x}{\partial z}\right| = \frac{H.D.S}{M.Q}.$$

En posant cette valeur du gradient dans la formule (1) on a :

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{\mu HD.S^2}{M.Q}$$

et en intégrant avec la condition d'origine $Q = o$ pour $t = o$ on obtient « la marche de la réaction », c'est-à-dire, la loi liant directement au temps la quantité de gaz absorbé (en unités de masses équivalentes) :

$$Q^2 = \frac{2\mu HD}{M} S^2 t. \qquad (3)$$

La quantité du produit transformé, proportionnelle à la masse du gaz absorbé, est donc proportionnelle à la surface de l'échantillon primitif S et à la racine carrée du temps.

b) Si l'échantillon est filiforme (15), c'est-à-dire se présente comme un cylindre de révolution, les surfaces équipotentielles sont celles des cylindres coaxiaux de rayon r et de surface $S = 2\pi rl$, l étant la longueur.

La loi de Fick s'écrit alors :

$$A = \frac{dQ}{dt} = -\mu \frac{\partial x}{\partial z} . 2\pi r l. \qquad (4)$$

Le gradient $\frac{\partial x}{\partial z}$ n'est plus uniforme, car les surfaces équipotentielles ne sont plus égales (elles deviennent moindres, quand la quantité transformée augmente), mais on peut intégrer l'équation (4) pour un instant donné et en déduire la valeur de x en fonction de r et du débit $\frac{dQ}{dt}$:

$$dx = \frac{A dr}{\mu . 2\pi l r} \qquad x = \frac{A}{2\pi l \mu} \operatorname{Log} r + C^{te}.$$

La constante d'intégration se détermine par les conditions aux limites suivantes :

Pour la concentration x égale à h_2 (équilibre avec le solide), $r = r_2$ (rayon résiduel du corps primitif en cet instant) ; la constante devient :

$$C^{te} = h_2 - \frac{A}{2\pi l \mu} \operatorname{Log} r_2 ;$$

d'où :

$$x = \frac{A}{2\pi l \mu} (\operatorname{Log} r - \operatorname{Log} r_2) + h_2.$$

La concentration x étant égale à la valeur constante h_1 (équilibre avec le gaz) sur la surface du cylindre pour $r = r_1$ (rayon total acquis par l'échantillon à cet instant), on a :

$$h_1 = \frac{A}{2\pi l \mu} (\operatorname{Log} r_1 - \operatorname{Log} r_2) + h_2.$$

D'où en posant comme plus haut $H = h_1 - h_2$ on a :

$$A = \frac{dQ}{dt} = \frac{2\pi l \mu H}{\operatorname{Log} \frac{r_2}{r_1}} = \frac{2 \times 2\pi l \mu H}{\operatorname{Log} r_1^2 - \operatorname{Log} r_2^2} . \qquad (5)$$

Les rayons r_1 et r_2 étant difficilement mesurables on a intérêt à exprimer Q, r_1 et r_2 au moyen du degré d'évolution m, c'est-à-dire au moyen du rapport entre la quantité transformée et la quantité primitive de matière, évaluées en masses équivalentes.

r_0 étant le rayon initial de l'échantillon cylindrique, m est égal à :

$$m = \frac{Q . \mathfrak{M}}{\pi r_0^2 l \mathfrak{D}} ; \qquad (6)$$

$\mathfrak{M}$, poids moléculaire du corps solide non transformé ; $\mathfrak{D}$, sa densité.

En partant d'une molécule-gramme de corps primitif et en évaluant m, en molécules-grammes de produit formé, m est égal à :

$$m = \frac{\pi l(r_1^2 - r_2^2)}{\mathrm{M}}\,\mathrm{D}.$$

La quantité restante de la matière primitive $(1 - m)$ est égale à :

$$1 - m = \frac{\pi r_2^2 l \mathcal{D}}{\partial \mathcal{V}}.$$

Le rapport entre la quantité de matière non transformée et la quantité évoluée est :

$$\frac{1-m}{m} = \frac{\pi r_2^2 l \mathcal{D}\mathrm{M}}{\pi l(r_1^2 - r_2^2)\mathrm{D}.\partial\mathcal{V}} \quad \text{d'où} \quad \frac{1-m}{m} = \frac{r_2^2}{(r_1^2 - r_2^2)} \cdot \frac{\mathcal{D}\mathrm{M}}{\mathrm{D}\partial\mathcal{V}} = \frac{r_2^2}{r_1^2 - r_2^2}.\Delta;$$

En simplifiant le premier membre de la dernière équation on a :

$$\frac{r_2^2}{r_1^2 - r_2^2} = \frac{1-m}{m} \cdot \frac{1}{\Delta}; \qquad \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_2^2} = \frac{m}{1-m} \cdot \Delta;$$

$$\frac{r_1^2}{r_2^2} - 1 = \Delta \frac{m}{1-m}; \qquad \frac{r_1^2}{r_2^2} = \frac{1 + (\Delta - 1)m}{1-m}.$$

En remplaçant dans (5) le rapport $\frac{r_1^2}{r_2^2}$ par la valeur trouvée on a :

$$\mathrm{A} = \frac{dQ}{dt} = \frac{4\pi l \mu \mathrm{H}}{\mathrm{Log}\,\frac{1 + (\Delta - 1)m}{1-m}}.$$

A partir de (6) :

$$Q = \frac{\pi r_0^2 l \mathcal{D} m}{\partial \mathcal{V}}; \qquad \frac{dQ}{dt} = \frac{\pi r_0^2 l \mathcal{D}}{\partial \mathcal{V}} \cdot \frac{dm}{dt}$$

$$\frac{\pi r_0^2 l \mathcal{D}}{\partial \mathcal{V}} \frac{dm}{dt} = \mathrm{A} = \frac{4\pi l \mu \mathrm{H}}{\mathrm{Log}\,\frac{1 + (\Delta - 1)m}{1-m}};$$

d'où :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\mu \mathrm{H}.\partial\mathcal{V}}{r_0^2 \mathcal{D}\,\mathrm{Log}\,\frac{1 + (\Delta - 1)m}{1-m}} = \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{Log}\,[1 + (\Delta - 1)m] - \mathrm{Log}\,(1-m)}.$$

C étant égal à :

$$\mathrm{C} = \frac{4\mu \mathrm{H}\partial\mathcal{V}}{r_0^2 \mathcal{D}} \qquad (7)$$

d'où :

$$C dt = \mathrm{Log}\,[1 + (\Delta - 1)m]d[1 + (\Delta - 1)m] + \mathrm{Log}\,(1-m)d(1-m).$$

En intégrant d'après la formule $\int \text{Log } x dx = x \text{ Log } x - x +$ constante on a :

$$\frac{1}{\Delta - 1}\left\{[1 + (\Delta - 1)m] - \frac{1}{\Delta - 1} - m - 1 + m + (1 - m)\,\text{Log}\,(1 - m)\right\}$$

$$\left(\frac{1}{\Delta - 1} + m\right)\text{Log}\,[1 + (\Delta - 1)m] + (1 - m)\,\text{Log}\,(1 - m) = \frac{\Delta}{\Delta - 1} + Ct + \mathcal{K}. \quad (8)$$

Pour :

$$t = 0 \qquad m = 0 \qquad \mathcal{K}' = \mathcal{K} + \frac{\Delta}{\Delta - 1} = 0.$$

En transformant les logarithmes népériens en logarithmes vulgaires et en introduisant la valeur de C (7) on a :

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{1}{\Delta - 1} + m\right)\log\,[1 + (\Delta - 1)m] + (1 - m)\log\,(1 - m) &= 0{,}4343\,Ct \\ = \frac{0{,}4343 \cdot 4\mu \text{H} \partial \mathfrak{N}}{r_0^2 \mathcal{D}}\,.t.\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Ainsi dans le cas des échantillons filiformes, la loi n'est plus parabolique puisque ce sont les valeurs du membre gauche de l'équation (9), calculées à partir des degrés d'évolution, mesurés expérimentalement qui sont proportionnelles au temps.

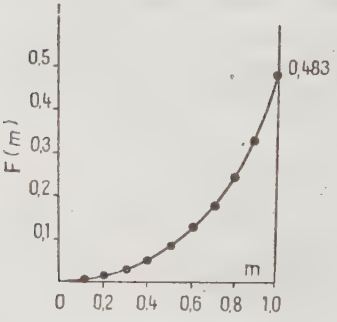


Fig. 2.

Pour éviter les longs calculs qui résulteraient d'une détermination de la fonction $F(m)$ exprimée par le premier membre pour chaque valeur expérimentale de m, on peut tracer une fois pour toutes une courbe par système, dont les abscisses sont les valeurs de m (qui varie de o à 1) et les ordonnées $F(m)$ (fig. 2).

Pour chaque valeur expérimentale de m, on relèvera donc sur cette courbe la fonction caractéristique $F(m)$.

c) Pour les échantillons quasi sphériques (15) (poudres soigneusement triées, billes) les surfaces équipotentielles sont celles de sphères concentriques de surface égale à $4\pi r^2$. Si n est le nombre de sphères dans une molécule-gramme, la loi de Fick s'écrit en régime de diffusion :

$$\frac{dQ}{dt} = A = \mu \frac{dx}{dr} \cdot 4\pi r^2 n$$

où n, nombre de sphères, est égal à :

$$n = \frac{\mathfrak{M}}{\mathcal{D}.\ \frac{4}{3}\pi r_0^3} \qquad (10)$$

(r_0, rayon initial de la sphérule).

Après un calcul quasi analogue à celui de la page 5 nous arrivons à l'équation représentative suivante :

$$(11) \qquad \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1-m)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{\Delta - 1}\left[1 + (\Delta - 1)m\right]^{\frac{2}{3}} = \frac{2\mu H.\mathfrak{M}}{\mathcal{D}r_0^2}\ .t.$$

2° Types de mécanismes des diffusions possibles

Les trois équations représentatives *3*, *9* et *11* nous permettent de suivre l'évolution des échantillons solides de différentes formes, soumis à l'action d'un gaz corrodant, mais le problème du mécanisme intime de la diffusion à travers les produits formés reste entier.

Autant pour simplifier que pour fixer les idées, j'ai supposé plus haut que l'agent diffusant dans la couche de recouvrement était essentiellement le corps gazeux, se rendant vers la phase de fond, sans d'ailleurs avoir émis d'hypothèse quant à son état possible (moléculaire, atomique ou ionique). Certains auteurs : Pfeil (3), Fischbeck (4) et Carl Wagner (11), se basant sur certaines données expérimentales, ont cependant émis l'hypothèse qu'au cours des réactions du type $A_{sol.} + B_{gaz} \rightarrow C_{sol.}$ il y avait double cheminement de matières dans la couche en voie de formation : le constituant *A* diffusant vers l'extérieur en même temps que le gaz *B* diffuse vers l'intérieur.

Ainsi l'acier au nickel soumis par Pfeil à l'attaque d'oxygène a donné un oxyde exempt de nickel jusqu'au milieu de la couche transformée, ce qui prouverait que le fer diffuse vers l'extérieur pour se combiner avec l'oxygène en même temps que l'oxygène se déplace vers l'intérieur.

C. Wagner (11) étudie les formations de l'iodure et de l'oxyde cuivreux, du bromure et du sulfure d'argent α et β à partir de métaux et de métalloïdes correspondants. Ayant établi et vérifié une relation entre les conductibilités cationique, anionique et électronique dans le cristal solide, en principe conducteur mixte de première et deuxième espèce, et la vitesse d'attaque, il attribue la diffusion à la double mobilité des cations et des anions dans le cas des halogénures, mais surtout à celle des cations dans celui des oxydes ou des sulfures.

Quel que soit le cas, chaque élément suit la loi de Fick pour son propre compte et la vitesse de transformation s'identifie à la somme des débits de tous les constituants mobiles, pris en valeur absolue. Il suf-

fira donc d'une légère retouche aux formules établies plus haut, et de poser :

$$\frac{dQ}{dt} = \sum \left| \frac{dQ_i}{dt} \right| ;$$

$\frac{dQ_i}{dt}$ étant le débit partiel du constituant i.

Dans les systèmes étudiés dans ce travail nous n'envisageons cependant pas une telle possibilité (de cheminement simultané de deux constituants), les molécules organiques du solide étant trop volumineuses pour qu'on puisse imaginer leur migration à travers le produit formé.

Une expérience qualitative a confirmé cette manière de voir. Une lame d'acide benzoïque entièrement couverte d'une couche d'encre de Chine soumise à l'action d'ammoniaque a fourni un benzoate uniquement au-dessous de cette couche d'encre.

D'autre part, en employant des échantillons de formes diverses on a constaté que les expériences donnent des résultats parfaitement interprétables par l'intégration de la loi différentielle de diffusion avec des conditions aux limites correspondant à la réaction sur la surface interne. Si la réaction se produisait dans nos systèmes sur la surface externe, comme le suggère Wagner, l'épaisseur globale de l'échantillon soumis à la réaction s'accroîtrait de toute celle du produit formé, c'est-à-dire d'une épaisseur beaucoup plus grande que celle trouvée par l'expérience.

De plus, la température de 0° à 50° à laquelle étaient effectuées nos expériences paraît trop basse pour autoriser un désordre réticulaire suffisant à une diffusion intracristalline (Jost (21), Schottky (22)) et il semblerait plus naturel d'admettre une diffusion intergranulaire selon les jonctions des micro-cristaux engendrés.

A part le problème de la nature des constituants diffusants, il en existe en effet un autre qu'il faut résoudre pour donner une image claire du mécanisme des réactions du type $A_{sol.} + B_{gaz} \rightarrow C_{sol.}$ en général et en particulier de celles faisant l'objet du présent travail.

1° L'alimentation du corps primitif en élément nouveau est-elle due à la mobilité réticulaire des constituants de la nouvelle phase, comme dans la conductibilité électrolytique des cristaux ioniques ?

2° Les gaz s'écoulent-ils selon les lois de la viscosité à l'état de molécules le long des canaux représentant les limites intergranulaires de la phase formée, les pores normaux du réseau édifié étant par ailleurs en général trop petits pour laisser passage aux molécules gazeuses ?

3° L'écoulement des particules gazeuses est-il seulement visqueux ou en outre entravé par les forces d'adsorption susceptibles de les maintenir le long des canaux, soit à l'état de molécules, soit à l'état d'atomes ? Seules diffuseraient alors les particules possédant une énergie

supérieure à une valeur minimum W (énergie d'activation) nécessaire pour vaincre ces liaisons.

L'influence de la pression de la phase gazeuse et de la température sur la vitesse de la diffusion, dans chaque cas particulier, est sans doute susceptible de nous renseigner, et, par analogie ou divergence avec les études antérieures, de nous permettre, soit de le classer dans une catégorie admise, soit d'envisager un mécanisme nouveau.

3° Travaux antérieurs

Le choix des corps solides et des gaz ici étudiés nous a été suggéré par des travaux de Hantsch (23), Hantsch et Wiegner (24) et Moore (25) datant de 1904-1908. Ces auteurs avaient en effet déjà envisagé la

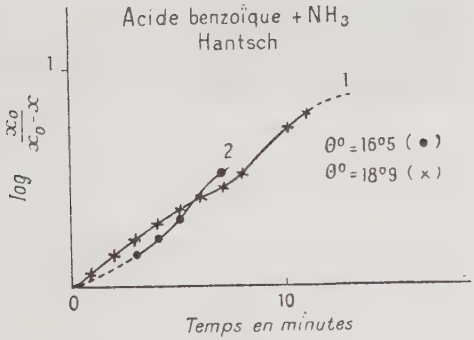


Fig. 3.

cinétique de nombreux systèmes : acides ou bases organiques solides + ammoniaque ou gaz chlorhydrique en vue d'essayer de distinguer les acides ou bases vrais de pseudo-acides ou pseudo-bases d'après des comportements différenciés, en admettant que la vitesse d'absorption était proportionnelle à la force de l'acide. Ils se sont vite aperçus de la gratuité de cette hypothèse, et, en outre, non seulement leurs résultats accusaient une très mauvaise reproductibilité, mais nous n'avons même pas pu les comparer aux nôtres, à cause des grosses erreurs provenant d'une méthode de travail que nous avons reconnue tout à fait défectueuse. Nous en discuterons d'une façon plus détaillée dans le chapitre concernant la neutralisation de l'acide benzoïque en poudre.

Mais, indépendamment de cette critique purement expérimentale, il est bien certain que la représentation théorique des résultats, proposée par les auteurs précédents, est elle-même parfaitement inadéquate : par analogie avec les systèmes homogènes, et sans prendre en considération l'influence passivante de la couche de recouvrement, ils essayent

en effet de leur appliquer les équations classiques des réactions du premier ordre ou du second ordre en faisant intervenir le réactif solide en poudre fine, par sa « concentration » résiduelle globale (comme s'il s'agissait d'un constituant d'un milieu homogène), concept pour ainsi dire dénué de sens dans un mélange de phases. En fait, à moins d'éliminer arbitrairement un grand nombre de mesures au début et à la fin de chaque essai, il est bien clair qu'aucun ordre constant, par rapport au solide n'a été obtenu. Ainsi la figure 3, établie selon les résultats de Hantsch, relatifs à l'action de l'ammoniaque à pression fixe sur l'acide benzoïque pulvérisé, montre bien que la fonction du premier ordre

$$F(m) = \log \frac{x_0}{x_0 - x}$$

(x_0 = quantité initiale de l'acide ; x = quantité transformée) n'est nullement proportionnelle au temps.

Toutes ces raisons justifient sans doute la nécessité d'une reconsidération complète du sujet sur d'autres bases, et c'est précisément là l'origine même des présentes recherches.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1° Choix du procédé d'étude

Afin de déterminer la méthode d'étude qu'il convenait d'adopter, j'ai successivement essayé, dans des expériences préliminaires, de suivre les transformations des systèmes sus-mentionnés au moyen de trois techniques bien distinctes :

a) La première se ramenait aux pesées discontinues des échantillons solides soumis à l'action du gaz réactif. Cette méthode s'est avérée inacceptable, car on ne pouvait pas éviter l'effritage de l'échantillon pendant son maniement.

b) La seconde, dite pondérale continue, consistait à suivre les variations de poids de l'échantillon solide au moyen d'une balance à « compensation hydrostatique » de Guichard (26). L'échantillon solide était suspendu en permanence à une extrémité d'un fléau de balance par un fil de soie et plongeait dans un tube laboratoire fermé à une extrémité, en porcelaine vernissée. Le gaz arrivait dans la partie inférieure de ce tube, sortait par le haut, aspiré légèrement dans une conduite menant à une trompe à eau, en fonctionnement. Ce procédé, bien que de grande utilité dans d'autres genres de recherches, n'a pas été très opportun dans les nôtres (caractère des gaz employés, impossibilité d'étudier l'influence de la pression du réactif gazeux, etc...).

c) C'est la troisième méthode, dite volumique, qui a le mieux convenu. Elle consiste à suivre les diminutions de volume du gaz, contenu dans un mesureur à mercure lié d'une manière étanche au tube laboratoire, dans lequel se trouve l'échantillon solide.

2° Description de l'appareil et conduite des expériences

Le schéma de l'appareil, réalisé entièrement en verre Pyrex, est représenté sur la figure 4. La conduite d'une expérience est la suivante : le robinet R_1 à trois voies, étant en position telle que l'appareil ne soit pas en communication avec la source du gaz (position 1) et le robinet R_4

fermé, on fait le vide dans le mesureur M, les tubes desséchants T et la canalisation qui les unit, par le robinet R_2, qui sert de prise de vide, en établissant une connexion avec une trompe à diffusion de Langmuir D. Une pompe rotative en primaire assurait la dépression préliminaire. La disparition de la décharge visible d'une bobine de Ruhmkorff I excitée par un accumulateur et dont le secondaire aboutissait à deux pointes de tungstène $j_1.j_2$, soudées dans la canalisation, garantissait un vide $< \frac{1}{1\,000}$ de millimètre de Hg. Ce vide atteint, on met le robinet R_2 en

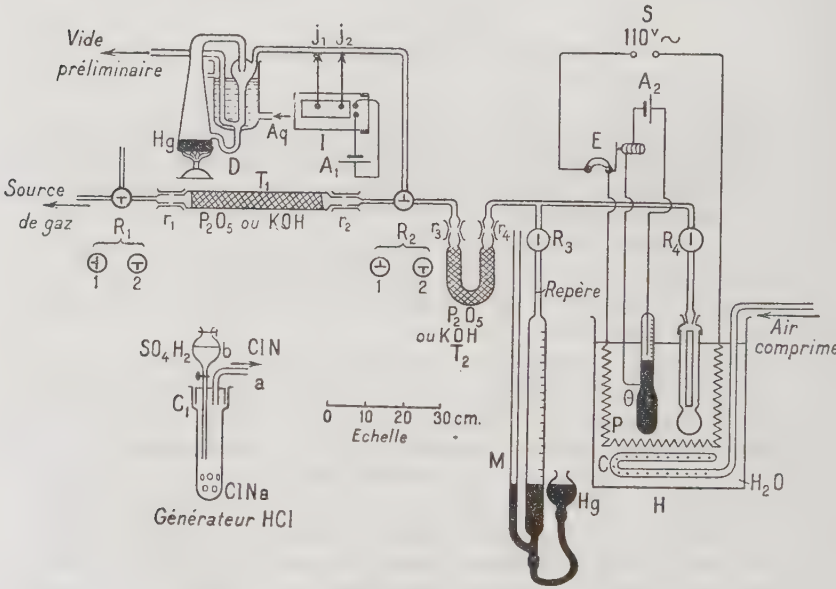


Fig. 4. — D, trompe diffusion. J, contacts tungstène. I, bobine Rhumkorff. A, accumulateurs. R, robinets. T, tubes desséchants. R. rodages à bagues indépendantes. M, mesureur à mercure. H, thermostat. C, injecteur air comprimé. P, résistance chauffante. θ, thermomètre régulateur. L, tube laboratoire. E, électro-aimant disjoncteur. S, bornes secteur.

position 1 et on remplit le mesureur de la quantité de gaz voulue, en tournant le robinet R_1 de façon à mettre l'appareil en communication avec le réservoir du réactif gazeux (position 2) par l'intermédiaire du tube desséchant T. Quand le mesureur est rempli, on ferme les robinets R_1 et R_2, on évacue la canalisation du gaz restant (par aspiration à la trompe à l'eau) et on établit le vide dans la partie de l'appareil constitué par :

1° Le tube laboratoire L, dans lequel se trouve l'échantillon étudié.

2° L'ampoule T remplie de desséchant, tous les deux liés par rodage au reste de l'appareil.

3° La canalisation jusqu'au robinet du mesureur R_3.

Enfin, le robinet R_2 fermé, après s'être assuré du vide, il suffisait d'ouvrir le robinet R_3 reliant le mesureur et le tube laboratoire et suivre les diminutions de volume du gaz contenu dans le mesureur en fonction du temps écoulé.

Le même appareil se prête très bien à deux genres de mesures : 1° *à pression constante* du gaz réactif, réalisable en maintenant constante la différence de niveaux de mercure dans les deux branches du mesureur, en soulevant ou abaissant un récipient mobile lié au mesureur contenant du mercure ; 2° *à volume constant*, par le maintien constant du niveau de mercure dans la branche du mesureur, liée directement avec le reste de l'appareil. Le mesureur M est constitué par un tube en Y dont les branches sont d'inégales largeurs. La plus large a une capacité d'à peu près 220 cm³, elle est graduée en demi-centimètres. Le tube laboratoire L est un tube de 25 cm, de longueur et 1 cm. de diamètre à fond applati et très large : 8 cm. de diamètre, dans lequel le corps solide subit la transformation (Le choix des dimensions était dû à la nécessité d'éloigner autant que possible la partie élargie du tube où se passe la transformation à la température du thermostat, de l'atmosphère à la température ambiante du laboratoire). Pour diminuer « l'espace nuisible » créé par le col on y glissait un tube en verre plein de diamètre légèrement plus petit qui venait s'appuyer sur un étranglement du tube fait dans le corps même du tube par refoulement de verre, au rouge, des quatre points de la paroi.

Pour pouvoir évaluer exactement les quantités de gaz absorbé on procède à un étalonnage de l'appareil. *a*) Etalonnage de la partie non graduée du mesureur *e*, jusqu'au robinet R_3 : on introduit une petite quantité d'air sec dans le mesureur et après avoir fermé le robinet R_2, on note son volume à quelques pressions différentes, qu'on réalise par le maniement du récipient Hg, lié au mesureur par un tube en caoutchouc à vide.

Si $(v_1 + x)$ est son volume à la pression p_1 et $(v_2 + x)$ à la pression p_2 (v_1 et v_2 lus directement sur la graduation ; p_1 et p_2 calculés à partir de la différence de niveaux de mercure dans les deux branches du mesureur et de la pression atmosphérique, x étant le volume cherché) $(v_1 + x).p_1 = (v_2 + x).p_2$:

Le calcul d'erreur : $$x = \frac{v_2p_2 - v_1p_1}{p_1 - p_2}.$$

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{\delta(p_1v_1 - p_2v_2)}{p_1v_1 - p_2v_2} + \frac{(\delta p_2 - p_1)}{p_2 - p_1};$$

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{p_1\delta v_1 + v_1\delta p_1 + p_2\delta v_2 + v_2\delta p_2}{p_1v_1 - p_2v_2} + \frac{2\delta p}{p_2 - p_1}$$

δv et δp étant de l'ordre de 0,1 :

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{0,1(p_1 + p_2 + v_2 + v_1)}{p_1 v_1 - p_2 v_2} + \frac{0,2}{p_2 - p_1}$$

nous montre que cette erreur est d'autant plus petite que la différence de pression envisagée est plus grande. En tout cas elle est de l'ordre de 0,1 o/o pour notre appareil quand la différence de pression $(p_2 - p_1)$ employée est égale à 30 cm. de mercure.

b) Pour évaluer le volume f du tube laboratoire et de la canalisation le liant au mesureur, nous avons tout simplement rempli le mesureur d'une quantité d'air sec en notant la graduation du mesureur à la pression atmosphérique (le niveau de mercure égal dans les deux branches du mesureur-manomètre) et après avoir fait le vide dans la partie de l'appareil dont le volume est inconnu, on ouvre le robinet R_3 et on fait la seconde lecture en rétablissant la pression atmosphérique dans l'appareil. La différence de deux lectures détermine le volume cherché.

c) La plupart des expériences ayant été exécutées à une température maintenue constante au moyen d'un thermostat, on est amené à mesurer le volume η de la partie du tube qui se trouve pendant l'expérience à la température différente de celle du laboratoire, pour pouvoir exactement évaluer à chaque mesure la masse de gaz dans l'ensemble de l'appareil. Ce volume est déterminé par remplissage du tube jusqu'au niveau émergeant d'une quantité connue d'eau distillée. La masse du gaz en grammes m_t par exemple de l'ammoniaque, quand le thermostat est à une température T, la température du laboratoire étant T_0 sous la pression normale est :

$$m_t = \left[\frac{v + e + f - \eta}{1 + 0,003854\,T_0} + \frac{\eta}{1 + 0,003854\,T} \right] \times 0,7781 \cdot 10^{-3}$$

0,003854 étant le coefficient de dilatation de l'ammoniaque sous la pression normale entre 0° et 100° (Pascal, 3, 60), $0.7781 \cdot 10^{-3}$, masse spécifique de l'ammoniaque à 0° et à la pression normale.

Dans les expériences à pression variable $m'_t = m_t \cdot \frac{p}{76}$ où p est la pression lue sur le mesureur-manomètre.

Le thermostat dans lequel plonge le tube laboratoire est constitué par un vase H de 10 litres, bien calorifugé et chauffé par une résistance nue P d'une capacité calorifique très faible (10 m. de fil R. M. C. 3 de diamètre égal à 0,4 mm. roulés en spirale et immergés dans le bain d'eau). La température est maintenue constante à 0,01 degré près à l'aide d'un thermomètre à contact réglable (vétax) 0 alimenté en courant continu par l'accumulateur A_2, et un électro-aimant disjoncteur E à l'armature duquel un interrupteur à mercure dans le vide est solidaire.

Avant que la température voulue du thermostat soit atteinte, le courant du secteur ($\sim$ 110 volts) passe par la résistance chauffante et

revient au secteur à travers l'interrupteur qui se trouve à la position indiquée sur la figure 4 le mercure couvrant les deux bornes. Quand la température voulue de l'eau du thermostat est atteinte, la fine colonne de mercure du thermomètre régulateur entre en contact avec un fil de platine qui se trouve à l'intérieur du thermomètre et sert de borne mobile (on met le fil au niveau voulu en soulevant ou abaissant à l'extérieur du thermomètre un aimant, qui attire un corps en fer doux solidaire à l'extrémité supérieure de ce fil). Le courant de l'accumulateur passe par le thermomètre et par la bobine de l'électro-aimant E, attire son armature solidaire à l'interrupteur, une borne de l'interrupteur se découvre et le courant du secteur cesse d'alimenter la résistance chauffante. Le thermomètre est gradué en 1/100 de degré à l'échelle de 20° à 50° C.

Certaines expériences ont été effectuées à 0° C et alors le tube laboratoire plongeait dans un bain de glace fondante. Pour que la température du thermostat soit la même dans toute l'enceinte, l'eau est brassée par une injection rapide d'air comprimé au moyen d'un tube courbé C, bouché à l'une de ses extrémités, percé de trous multiples et placé au fond du thermostat.

Les matières desséchantes P_2O_5 et KOH étaient très souvent renouvelées grâce au système de rodages à bagues indépendantes (31) qui rendaient les tubes à desséchant facilement maniables et indépendants du reste de l'appareil.

3° Corrections volumétriques

L'évaluation exacte de la masse du gaz absorbé par l'échantillon solide nécessite une légère correction due à une faible, mais évidente, absorption d'ammoniaque ou de gaz chlorhydrique par les parois en verre de l'appareil. J'ai donc effectué une série d'expériences à blanc, en vue de déterminer cette correction. A titre d'exemple la figure 5 indique

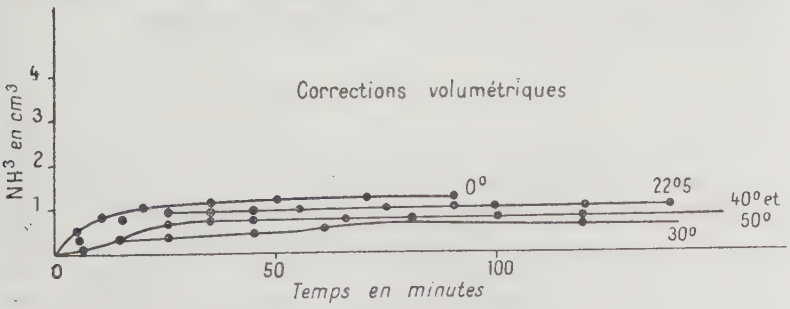


Fig. 5.

l'absorption d'ammoniaque par l'appareil préalablement vidé, en fonction de temps et de la température. Les quantités de gaz absorbé en centimètres cubes (ramenées aux conditions normales de température 0° et de pression 76 cm. Hg) sont portées en ordonnées en fonction du temps écoulé. Le taux maximum d'ammoniaque adsorbée, légèrement différent suivant la température ne dépasse pas 1,5 cm^3 c'est-à-dire $<$ 1 o/oo de la surface de l'appareil et il est atteint après un temps assez court.

4° Mesures de densités

L'évaluation des coefficients d'expansion Δ des réactions étudiées qui entrent dans les formules théoriques a exigé la connaissance de densités de corps solides, très souvent non mentionnées dans les tables de constantes. Pour les déterminer j'ai employé la méthode de mise en suspension dans des mélanges de deux liquides en proportion convenable. Le choix de ces liquides était guidé par les conditions suivantes :

1° Ils devaient être : l'un plus lourd, l'autre plus léger que les solides dont les densités étaient mesurées ;

2° miscibles dans toutes les proportions et

3° mauvais solvants du solide.

Après avoir fixé le mélange à des proportions telles que le solide dont la densité était mesurée reste en suspension au milieu de la colonne liquide, je mesurais la densité du mélange avec un densimètre Alvergnat (précision troisième décimale). Ainsi les densités du salicylate et du cinnammate d'ammonium, du chlorhydrate de la métanitraniline et de la diphénylamine préparés par voie sèche par l'action du réactif gazeux sur les acides et les bases jusqu'à transformation complète ont été déterminées par la mise en suspension dans des mélanges de tétrachlorure de carbone et du xylène en diverses proportions. La densité du chlorhydrate de la β-naphtylamine a été trouvée par la mise en suspension dans un mélange d'éther et de chloroforme ; la densité de la cocaïne dans une solution de saccharose.

TABLEAU I

Corps solides	Densités	Références
Densités connues.		
1. Acide benzoïque . . .	1,33	*Bölstein*, 12, 250.
2. Acide cinnamique . . .	1,2475	*Handbook of Chemistry*, 39, 713.
3. Acide salicylique . . .	1,443	» » » 1007.
4. Benzoate d'ammonium .	1,22	*B.*, 12, 1613.
5. Diphénylamine	1,159	*Handbook of Chemistry*, 39, 749.
6. β-naphtylamine . . .	1,061	» » » 905.
7. Tartrate d'ammonium acide.	1,636	» » » 345.
8. Tartrate d'ammonium neutre	1,601	» » » 345.
9. Tartrate acide de potassium.	1,954	» » » 441.
10. Tartrate de potassium neutre	1,984	» » » 441.
11. Métanitraniline. . . .	1,43	» » » 591.

Densités non mentionnées précédemment dans la littérature.

Corps solides	Densités	Mélanges
1. Cinnamate d'ammonium .	1,2005	Tétrachlorure de carbone et xylène.
2 Salicylate d'ammonium .	1,358	» » »
3. Chlorhydrate de diphénylamine	1,245	» » »
4. Chlorhydrate de métanitraniline	1,468	» » »
5. Chlorhydrate de paranitraniline	1,5189	» » »
6. Chlorhydrate de β-naphtylamine	1,280	Ether + chloroforme.
7. Cocaïne.	1,216	Solution de saccharose.

5° MESURES DIMENSIONNELLES

La vitesse de neutralisation des échantillons quasi cylindriques (aiguilles d'acide benzoïque sublimé) et quasi sphériques (poudres) étant inversement proportionnelle aux carrés de leurs diamètres (formules 9 et 11) nous étions amenés à les mesurer.

Les aiguilles et les poudres de chaque préparation n'avaient pas toutes le même diamètre, mais l'examen microscopique de leurs épaisseurs révélait une zone de fréquence maxima située aux environs de

Courbes de répartition se rapportant à la figure 26.

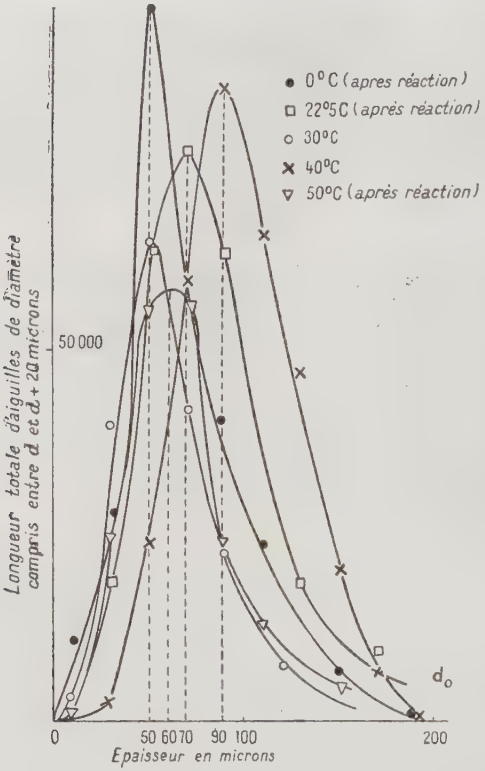


Fig. 6.

Courbes de répartition se rapportant à la figure 27.

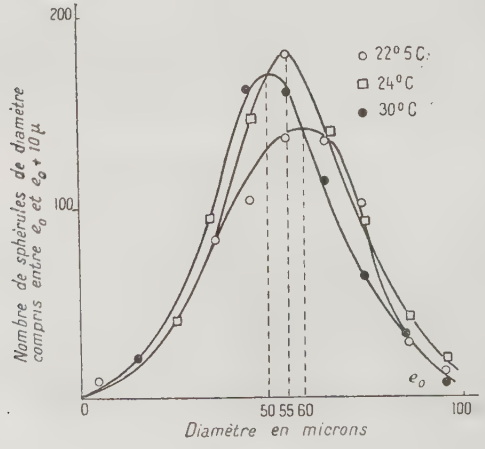


Fig. 7.

50 microns. Le triage mécanique étant impraticable on considérait comme le diamètre le plus probable des aiguilles ou des grains, le diamètre qu'on évaluait par les méthodes suivantes :

I. — *Mesures de diamètres des aiguilles.* — Avant ou après chaque expérience on mesurait au microscope *les épaisseurs et les longueurs* de 300 à 500 aiguilles séparées prises à la préparation correspondante. L'épaisseur de chacune d'elles d était relevée au moyen de divisions de l'oculaire, sa longueur était mesurée en visant successivement les deux extrémités et en repérant leur position au moyen de graduations de la patine. La longueur $l = \sqrt{(y_2 - y_1)^2 + (x_2 - x_1)^2}$.

En portant l'épaisseur moyenne d en abscisses et « la longueur totale d'aiguilles » de diamètre compris entre d et $(d + 10$ microns) en ordonnées, on obtenait, en général, des courbes en cloches. Le diamètre correspondant à « la longueur totale maxima » était considéré comme le plus probable. En opérant de cette manière on rend la répartition indépendante des brisures accidentelles des aiguilles, comme doit l'être la vitesse de neutralisation et dont on tiendrait forcément compte, si on évaluait la répartition des épaisseurs par rapport au nombre d'aiguilles (fig. 6).

II. — *Mesures de diamètres des grains.* — On mesurait les épaisseurs d'au moins 500 grains pour chaque expérience. Comme pour les aiguilles chaque préparation se caractérise par sa courbe de répartition, dont l'abscisse, dans le cas de poudres, est l'épaisseur moyenne e_0 et l'ordonnée le nombre de grains d'épaisseur comprise entre e et $e + 10$ microns). Le diamètre correspondant au nombre maximum était considéré comme le diamètre le plus probable des grains (fig. 7 et 8).

Courbes de répartition se rapportant à la figure 44.

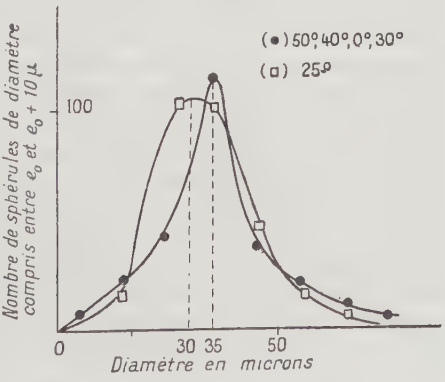


Fig. 8.

6° Préparation des matières premières

a) *Réactifs gazeux.*

I. Ammoniaque. — Le gaz ammoniac employé était soit de l'ammoniaque commerciale, soit de l'ammoniaque préparée par la dissociation de chlorure d'argent ammoniacal. Quelle que fût sa préparation, il était

toujours desséché par passage à travers un tube de 30 cm. rempli de potasse alcoolique en pastilles (rodages à bagues indépendantes). Pour avoir du chlorure d'argent ammoniacal, on fixait de l'ammonium sur le chlorure d'argent placé dans le tube laboratoire de l'appareil à 0° C (température à laquelle le taux d'absorption de l'ammoniaque par le chlorure d'argent est considérable car à cette température il se forme du $ClAg.3NH_3$ tandis qu'aux températures plus hautes le chlorure d'argent ne fixe que 2 molécules de NH_3). Après avoir fait le vide au-dessus du chlorure d'argent ammoniacal ainsi préparé, le tube laboratoire plongeant cette fois-ci dans un mélange réfrigérant d'acétone et de neige carbonique (température — 30° C), on procédait à la dissociation du chlorure d'argent ammoniacal à la température du laboratoire, en retirant le mélange réfrigérant. L'ammoniaque provenant de la dissociation, desséchée sur une colonne de potasse alcoolique en pastilles, passait au mesureur, évacué préalablement.

II. Gaz chlorhydrique. — Le gaz chlorhydrique était préparé par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le chlorure de sodium fondu dans un petit appareil présenté sur la figure 4. Cet appareil est fermé par un bouchon creux rodé, en verre, soudé à l'extrémité du tube desséchant rempli d'anhydride phosphorique par l'intermédiaire du tube *a*, lié au bouchon *c*, par une soudure interne. Une ampoule à brome *b*, qui sert de réservoir pour l'acide sulfurique fait aussi corps avec le bouchon. La partie inférieure est un tube démontable lié au bouchon par un rodage.

Après avoir mis 2 ou 3 g. de ClNa dans le tube (de préférence en gros morceaux) on évacue l'ensemble constitué par : 1° la partie de cet appareil placé au-dessous du robinet ; 2° la canalisation menant au mesureur et 3° le mesureur lui-même. Après on laisse tomber rapidement quelques centimètres cubes d'acide sulfurique sur le chlorure de sodium en ouvrant le robinet de l'ampoule (il faut veiller à ce qu'il en reste une quantité suffisante dans l'ampoule pour éviter une entrée d'air). La surface de chlorure de sodium offerte à la réaction étant très restreinte, la formation du gaz chlorhydrique à la température du laboratoire s'effectue tranquillement sans soubresauts ni autres accidents indésirables. Quand on juge que la quantité de gaz formé est suffisante, on isole le générateur de HCl du reste, on enlève le tube, on le vide de son contenu et après l'avoir lavé et séché, il est prêt à l'expérience suivante.

b) *Réactifs solides.*

I. L'acide benzoïque a été de provenances variables, acide benzoïque ordinaire de la Maison Billault, P. F. 119° C, acide benzoïque Rhône-Poulenc pur, R. P. U. S. et Rhône-Poulenc étalon calorimétrique, P. F. 122° C.

L'acide Billault dosé acidimétriquement en solution à 100° C ne titre que 96,8 o/o d'acide benzoïque et révèle à l'analyse qualitative quelques-unes des impuretés habituelles à l'acide benzoïque : $PbSO_4$, Cl et aldéhyde benzoïque. Les acides Rhône-Poulenc pur, R. P. U. S. et l'étalon calorimétrique dosaient 99,8 $\pm$ 0,02 o/o d'acide. On n'employait l'acide Billault ordinaire que quand on voulait avoir des résultats comparatifs. Dans les autres expériences, l'acide Billault et aussi les autres étaient soumis au préalable à une ou plusieurs purifications. On employait le plus souvent l'acide benzoïque provenant de la sublimation des acides susmentionnés, la recristallisation de l'acide benzoï que dissous dans l'eau bouillante et la purification par régénération à l'acide sulfurique d'un acide benzoïque neutralisé à la soude n'étant pas efficaces.

II. La β-naphtylamine commerciale était purifiée soigneusement par sa transformation en chlorhydrate par voie aqueuse à 80° C ; la solution abandonnée au refroidissement lent laissait déposer en premier lieu du β-naphtol, facile à éliminer ; le filtrat était précipité par l'ammoniaque en solution et la base, recristallisée dans l'éther, était desséchée dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

III. La métanitraniline Rhône-Poulenc était purifiée par recristallisation répétée à partir de sa solution aqueuse.

IV. L'acide cinnamique était de l'acide cinnamique Rhône-Poulenc pour usage scientifique ; divers essais nous ont conduits à le considérer comme suffisamment pur.

CHAPITRE III

ESSAIS PRÉLIMINAIRES

1° Généralités

Nous décrirons tout d'abord succinctement les divers essais préliminaires, effectués sur de nombreux systèmes, en vue d'orienter le choix des réactions *expérimentalement* accessibles à une étude plus complète, parce que non compliquées de phénomènes parasites ou plus faciles à envisager du point de vue technique.

Notons tout de suite, que la plupart des réactions examinées se sont en effet révélées bien trop rapides pour pouvoir être suivies correctement et ont donné lieu à un dégagement de chaleur, tel que les échantillons ont subi très souvent une décomposition importante, due à l'influence d'une trop forte élévation de température. Les indications ainsi recueillies décrivent cependant des aspects au moins qualitatifs de certains comportements chimiques, non explicitement signalés dans la littérature scientifique, ou parfois apportent des éléments, encore qu'incomplets, aux vérifications ici recherchées. Par là-même elles nous paraissent intéressantes à faire connaître. Je me bornerai d'ailleurs à quelques exemples très nets. Ainsi :

1° *L'acide orthochlorobenzoïque* en poudre triée absorbe à la température ordinaire 80 o/o du poids théorique d'ammoniaque en 1 minute.

2° *L'aspirine* en lamelles exposée à l'action du même gaz a été retrouvée décomposée après avoir absorbé 2,5 molécules d'ammoniaque par molécule d'aspirine, au lieu d'une, comme il serait le cas dans une simple neutralisation.

3° *L'acide phénylglycolique* fondu et coulé en plaquettes s'est transformé en masse déliquescente et jaunie.

Par contre :

4° *Le tartrate acide de potassium* en poudre n'avait absorbé que 14 o/o de la quantité théorique après un séjour de 119 heures dans une atmosphère d'ammoniaque à 0°. Nous avons abandonné ce système, son étude n'ayant pas été possible pendant une période plus longue qui aurait été nécessaire à une vérification véritable des formules.

5° *Le tartrate acide d'ammonium* s'est avéré un peu plus actif et

nous a permis de vérifier une fois de plus la validité de la loi de diffusion et, en particulier, la formule de M. Valensi explicitant la marche de la réaction des poudres. La figure 9 représente en effet la variation de la fonction $F(m)$ en fonction du temps qui s'écrit :

$$F(m) = 8{,}9365 - (1 - m)^{\frac{2}{3}} - 7{,}9365(1 + 0{,}126m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}t$$

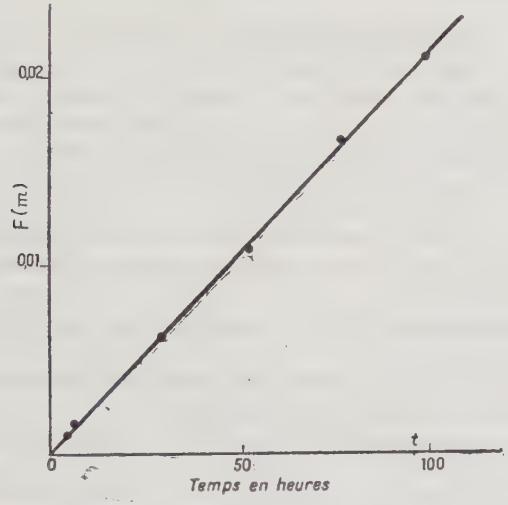


Fig. 9.

les masses moléculaires et les densités du sel acide et du sel neutre étant respectivement égales à : $\mathfrak{M} = 167{,}08$; $M = 184{,}11$; $\mathcal{D} = 1{,}636$ et $D = 1{,}601$.

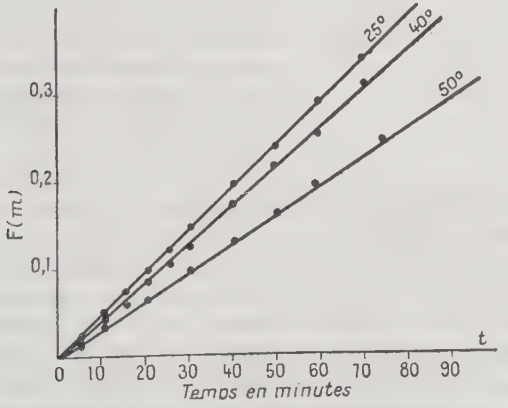


Fig. 10.

6° La neutralisation par l'ammoniaque des aiguilles provenant de la sublimation d'*acide salicylique* et dont la forme peut être comparée à celle du cylindre nous a permis de vérifier aussi la formule de M. Valensi pour les substances solides filiformes. Elle s'écrit ici en tenant compte de masses moléculaires et de densités correspondantes de l'acide monobasique et de son sel qui sont : $\mathfrak{M} = 138{,}05$, $M = 155{,}08$; $\mathfrak{D} = 1{,}443$ et $D = 1{,}358$.

$$F(m) = (5{,}165 + m)\log(1 + 0{,}1936m) + (1 - m)\log(1 - m) = \mathfrak{K}t.$$

Sur la figure 10 nous avons tracé trois isothermes de l'évolution du salicylate d'ammonium en fonction du temps. Le temps en minutes est porté sur l'axe des abscisses et les $F(m)$ en ordonnées. Nous n'avons pas cru devoir insister sur l'étude de ce système dont les propriétés se rapprochent beaucoup de propriétés du système acide benzoïque-ammoniaque.

7° *La diphénylamine* en poudre fondait dès le début d'action d'acide chlorhydrique (point de fusion de la diphénylamine 54°, de son chlorhydrate P. F. 116°-117°).

8° La même cause nous oblige d'éliminer l'étude de la *p*-anisidine P. F. 55°.

9° Les plaquettes de la *paratoluidine* fondue et polie se désagrègent pendant la réaction et collent au tube laboratoire.

10° L'absorption du gaz chlorhydrique par l'*antipyrine* est excessivement rapide.

11° Un cristal unique de *cocaïne* P. F. 98° de surface égale à 1,72 cm² absorbe des quantités de gaz chlorhydrique proportionnelles à la racine carrée du temps (fig. 11) conformément à la loi de Fick, mais la difficulté de préparation de cristaux uniques à surface considérable et la vitesse trop grande de la neutralisation de la cocaïne en poudre nous forcent d'éliminer aussi l'étude de ce système.

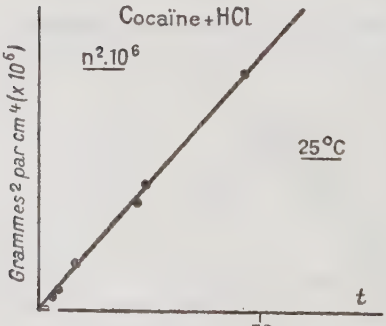


Fig. 11.

12°, 13°, 14°, 15° Ce sont les systèmes : *acide benzoïque* + NH_3 ; *acide cinnamique* + NH_3 ; *β-naphtylamine* + *gaz chlorhydrique* et *métanitraniline* + HCl, étudiés plus loin en détail, qui se sont prêtés le mieux à l'étude cinétique grâce à leurs vitesses de transformation ni trop grandes ni trop faibles, de leurs stabilités aux températures des expériences et de la possibilité de leur donner des formes géométriques différentes.

CHAPITRE IV

SYSTÈMES ACIDES SOLIDES + NH_3

A. — Acide benzoïque-ammoniaque

I. — *Neutralisation de l'acide benzoïque coulé en plaques minces.*

Pour avoir l'acide benzoïque en forme de lames à surfaces planes, égales et parallèles on en laissait fondre une petite quantité dans un tube à essai, plongeant dans un bain d'huile chauffé jusqu'à 140° C et on versait rapidement le contenu sur un carreau de faïence vernissée. L'acide benzoïque ainsi traité représente après refroidissement une plaquette dont la surface inférieure, celle du côté de carreau est lisse et parfaitement plane. Par contre, la surface extérieure est vallonée. On terminait la préparation de l'échantillon par le polissage de cette surface et de facettes latérales sur du papier émeri en passant successivement depuis le numéro 00 jusqu'au papier numéro 00000. La hauteur initiale de l'échantillon de l'ordre de 3 mm. s'est trouvée ainsi réduite jusqu'à 1,6-1,9 mm., la surface totale étant de l'ordre de 5 à 10 cm^2. Après avoir mesuré la surface d'un tel échantillon, on le soumettait à l'action du gaz ammoniac. Déjà aux essais préliminaires effectués par la méthode pondérale continue, on était frappé par l'influence de la provenance de l'acide et de la préparation de l'échantillon sur la reproductibilité des résultats et l'allure de l'évolution de la neutralisation. Ainsi, deux plaquettes préparées par la coulée de l'acide benzoïque Poulenc pur que nous appellerons P_0 (fig. 12, courbe 1) et de l'acide benzoïque Poulenc R. P. (courbe 2), tous les deux dosant 99,8 o/o d'acide benzoïque, soumises à l'action d'ammoniaque à 0° C et à la pression voisine de 76 cm. de Hg, ont donné des résultats différents, les plaquettes faites avec l'acide Billault montrant une divergence encore plus grande. Sur ces courbes le temps en minutes t est porté en abscisses, les ordonnées sont les masses d'ammoniaque en grammes n fixées par centimètre carré.

En croyant que la non-reproductibilité était causée par les caractères propres à la méthode employée : pression non rigoureusement uniforme de l'ammoniaque, présence imminente de la vapeur d'eau due à la communication du tube laboratoire avec la trompe à eau, on a passé aux

mesures par la méthode volumique, qui permet d'opérer à une pression constante et connue et avec un gaz desséché par le passage à travers un desséchant approprié. Une expérience effectuée avec l'acide R. P. a révélé la fixation à 0° C et 76 cm. de pression des mêmes quantités d'ammoniaque par centimètre carré qu'on a observées dans les expériences faites par la méthode pondérale continue (fig. 12, courbe 3). En constatant ainsi que des traces des impuretés indécelables à l'analyse ont une influence considérable sur la vitesse de transformation de l'acide benzoïque en benzoate, on a essayé trois procédés de purification.

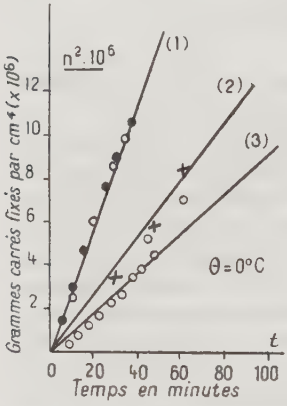


Fig. 12.

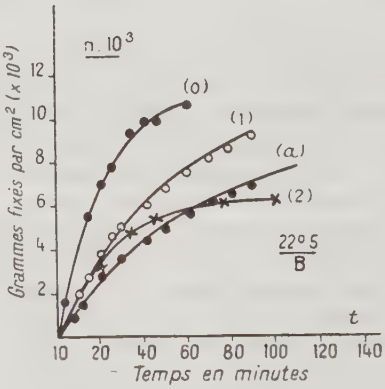


Fig. 13.

1° *Purification par sublimation.*

1° Les figures 13, 14, 15 représentent le comportement à 22°5 et 76 cm. de pression d'ammoniaque des produits Billault ordinaire (B), Poulenc ordinaire (P), Rhône-Poulenc étalon calorimétrique (C) analogue à R. P. pur, employés tels quels (courbes o) et purifiés au moyen d'une sublimation (courbes 1) ou deux sublimations successives (courbes 2) dont n'étaient retenues que les fractions moyennes.

2° Le deuxième procédé de purification consistait en dissolution de l'acide dans l'eau chaude. Après filtration à chaud on le laissait recristalliser par refroidissement (sa solubilité à chaud étant beaucoup plus grande qu'à froid : 1,56 o/oo à 0° C et 22 o/oo à 75° [C. Grignard (1)]. On l'essorait, séchait, sublimait et préparait en plaquettes. L'acide R. P. ainsi traité a des propriétés analogues par rapport à l'ammoniaque à celles du produit simplement sublimé (courbe *b*, fig. 16).

3° Le même acide R. P. transformé en benzoate de soude par action d'une solution de soude concentrée et régénéré par précipitation à l'acide sulfurique, acquiert une activité comparable à celle de l'acide Billault, c'est-à-dire se comporte comme un acide beaucoup plus impur (courbe *a*, fig. 13). De là il semble que des traces d'acide sulfurique révélées par l'analyse dans l'acide Billault initial (voir p. 22) exercent une réaction catalytique nettement spécifique. De trois procédés de purification envisagés, la sublimation paraît être la plus efficace, mais on n'est malheureusement pas parvenu à un traitement type conférant des propriétés invariables à un acide quelconque. L'examen des fractions successives qui apparaissent au cours d'une sublimation de l'acide R. P., analogue à l'acide étalon calorimétrique *C*, et dont chacune correspond à 20 o/o environ du produit initial nous a montré que les fractions de tête se transforment le moins rapidement sous l'action de l'ammoniaque, toutes autres conditions maintenues égales, mais les variations ne sont pas systématiques (fig. 16 *a* et 16 *b*). D'autre part, les courbes explicitant nos résultats expérimentaux n'ont pas toutes la même allure. Celles qui représentent la quantité d'ammoniaque fixée par centimètre carré de plaquettes faites avec l'acide Billault forment des droites en fonction du temps, elles s'infléchissent de plus en plus quand on passe aux autres acides P_0, R. P. C_0 et finissent par admettre pour P_1, P_2, C_1, C_2 une équation du type 3, ce qui signifie que par analogie à la diffusion dans d'autres systèmes à coefficient d'expansion supérieur à 1 (celui du benzoate

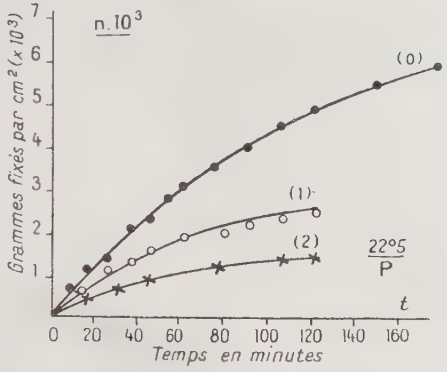


Fig. 14.

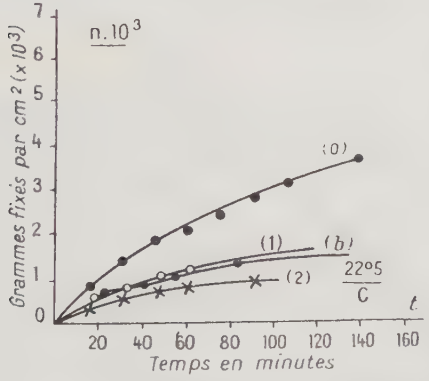


Fig. 15.

étant 1,24), la quantité transformée est proportionnelle à la racine du temps (fig. 17). Mais l'influence des impuretés qui apparaît si nettement dans notre cas n'est certainement pas directe. Elle agit plutôt

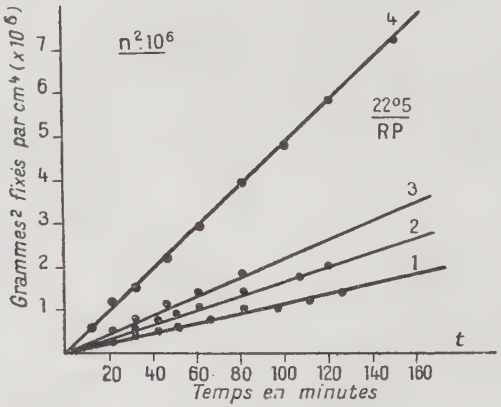


Fig. 16 *a*.

sur la cristallisation de l'échantillon et de là sur la marche de la transformation. La discordance avec la loi de Fick s'explique aisément par

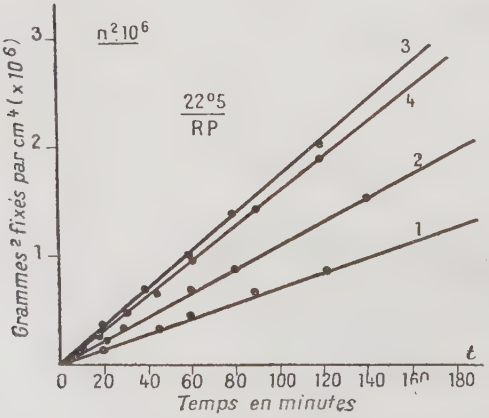


Fig. 16 *b*.

l'aspect de la cassure d'une plaquette d'acide benzoïque coulé qui présente un faisceau d'aiguilles toutes perpendiculaires à la base mais de grosseurs variables. Elles sont minces et serrées sur la surface formée en contact avec la faïence et grossissent vers le haut, leur jonction

devenant de plus en plus facultative à cause de la contraction subie pendant la solidification.

Ces différences d'épaisseur des aiguilles sont dues à la température non uniforme de refroidissement des couches successives, les couches internes étant protégées pendant leur cristallisation par une mince pellicule solide formée en contact de la masse d'acide benzoïque fondu avec l'air du laboratoire cette pellicule étant enlevée pendant le polissage.

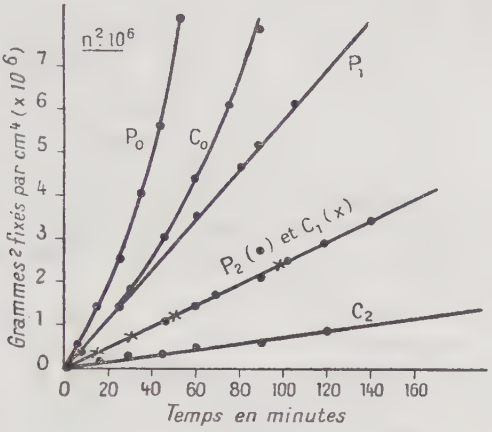


Fig. 17.

Cette supposition est aussi confirmée par l'aspect général de la plaquette transformée en benzoate (fig. 18).

Plane avant la réaction, elle devient très courbée après la transformation, ce qui ne peut s'expliquer que par l'inégale diffusion d'ammoniaque par les deux bases de l'échantillon, dans des intervalles égaux de temps. On peut conclure que :

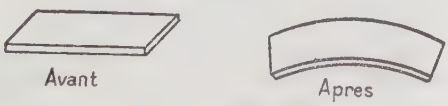


Fig. 18.

a) La surface initiale de la plaquette prise en considération dans le calcul de la quantité d'ammoniaque fixée par centimètre carré n'est qu'apparente. En réalité, formée d'une multitude de cristaux-aiguilles non parfaitement joints elle est beaucoup plus grande que l'aire mesurée géométriquement.

b) Cette surface change au cours de l'expérience, le benzoate formé bouchant graduellement par son expansion les pores préexistants dans les plaquettes. A cause de la porosité, l'acide benzoïque coulé en

plaques minces serait le siège de trois processus élémentaires différents.

1° la diffusion de l'ammoniaque dans les pores préexistants de l'acide benzoïque qui lui serviraient de canaux abducteurs ;

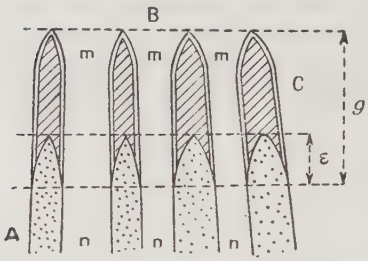


Fig. 19.

2° la diffusion de l'ammoniaque à travers les portions d'aiguilles transformées en benzoate et

3° la réaction proprement dite de l'ammoniaque avec l'acide benzoïque.

Quand les processus 2 et 3 c'est-à-dire l'évolution des portions d'aiguilles sont rapides à l'égard de la propagation de la nappe gazeuse, la formule 3 s'applique car le gaz envahit les canaux *mn* (fig. 19) formés par les pores de l'échantillon, mais sa pression devient décroissante car il est fixé aussitôt par les parois. Quand l'évolution est relativement lente, la chute de pression tend à se localiser dans la couche ε des aiguilles en voie d'évolution et la vitesse observée est constante. Si l'hypothèse est exacte, c'est-à-dire si on admet que toutes les variations observées ne tiennent qu'à la porosité plus ou moins grande de la plaquette, provenant des différences de cristallisation, elles-mêmes influencées par certaines impuretés, il devrait être aussi possible de provoquer des variations analogues avec un même acide en modifiant simplement les conditions de sa solidification.

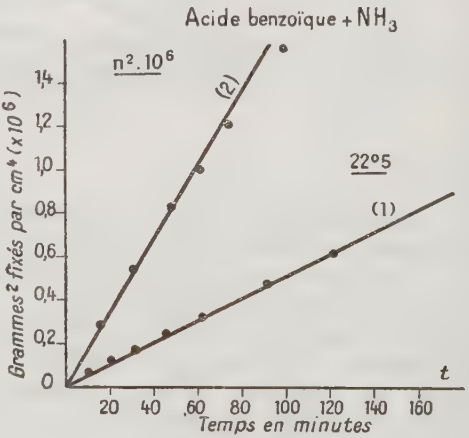


Fig. 20.

En effet, une plaquette taillée dans une masse d'acide R. P. abandonnée après fusion à un refroidissement très lent est moins active que toutes les autres étudiées jusqu'alors (figure 20, courbe 1).

L'acide benzoïque traité de cette manière acquiert un aspect compact et cristallise en aiguilles horizontales. Les plaquettes de cet acide ont

été taillées parallèlement au plan des aiguilles et polies comme les autres. Pour avoir une plus grande certitude on a réalisé un cas limite différent ; on a reproduit des plaquettes comparables au produit de coulées sans avoir fondu l'acide benzoïque en comprimant dans un moule, sous une pression de quelques kilogrammes, de l'acide R. P. finement pulvérisé. Ces échantillons assez friables et par conséquent

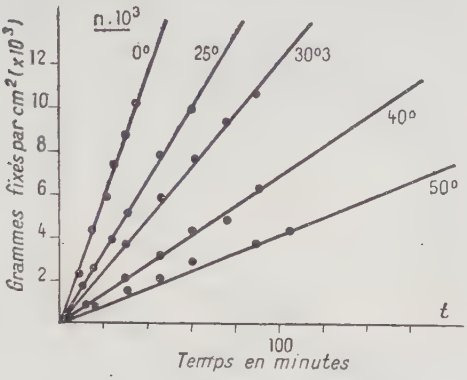


Fig. 21.

peu compacts ont donné des résultats de même ordre que le même acide fondu et coulé, (figure 20, courbe 2).

L'influence de la température sur la vitesse de transformation de

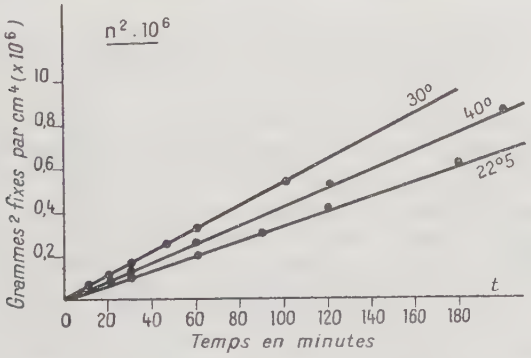


Fig. 22.

l'acide benzoïque est aussi différente dans les deux cas ; quand on opère avec les plaquettes plus ou moins poreuses soumises au régime dit régime de réaction, la vitesse de neutralisation diminue quand la température croît de 0° à 50° C, toutes autres conditions étant égales (fig. 21).

La figure 22 représente quelques isothermes obtenues avec l'acide

R. P. abandonné à la cristallisation lente. La vitesse de neutralisation croît entre 0° et 30° C, passe par un maximum et diminue quand la température s'élève.

La figure 23 représente quelques isothermes obtenues avec l'acide R. P. sublimé, fondu et coulé en plaquettes, qui peut être considéré comme un cas intermédiaire. La vitesse de neutralisation croît quand la température s'élève de 0° à 50° C avec un coefficient thermique diminuant quand la température s'approche de 50° C.

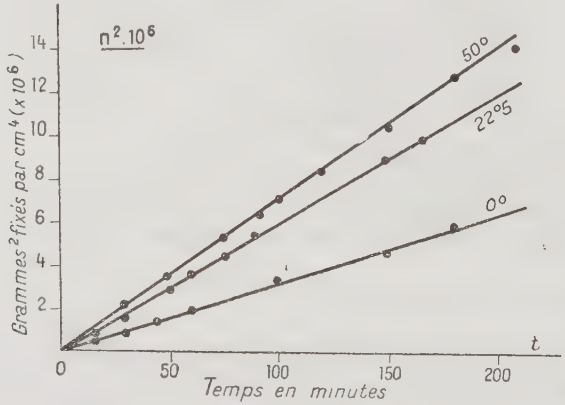


Fig. 23.

2° *Neutralisation de l'acide benzoïque en aiguilles.*

Pour éviter bon nombre de facteurs non mesurables qui régissent donc la neutralisation de l'acide benzoïque en plaquettes (différence de cristallisation difficilement repérable, porosité non uniforme influencée par des traces d'impuretés et autres), on pouvait songer à opérer sur un cristal unique. Faute de méthode simple de préparation d'un échantillon suffisamment gros, nous avons examiné le comportement d'une collection de cristaux indépendants les uns des autres, en utilisant les aiguilles d'acide benzoïque provenant de la sublimation du produit d'origine. On les prépare en laissant fondre sur un bain de sable de l'acide benzoïque dans une capsule couverte d'un entonnoir en verre ; on recueille les aiguilles déposées sur les parois de l'entonnoir en le secouant, après des intervalles de temps égaux et courts (toutes les 5 minutes au plus) pour n'avoir que des aiguilles très fines. Les cristaux ainsi préparés ont une forme voisine de celle d'un cylindre, ce qui nous a permis d'évaluer les résultats expérimentaux en appliquant la formule 9 :

$$F(m) \equiv \left(\frac{1}{\Delta - 1} + m\right) \log\left[1 + (\Delta - 1)m\right] + (1 - m)\log(1 - m) = \mathcal{K}t$$

où :

$$\mathcal{K} = \frac{0{,}4343.16\,\mathfrak{M}\,\Sigma(a_i h_i)}{d_0^2 \mathcal{D}}$$

d_0, diamètre initial du fil en centimètres, toutes les autres notions restant les mêmes.

Pour le système acide benzoïque-ammoniaque le coefficient d'expansion Δ est égal à 1,24, les masses moléculaires de l'acide et du sel étant : $\mathfrak{M} = 122{,}05$ et $M = 139{,}08$ et leurs densités 1,33 et 1,22.

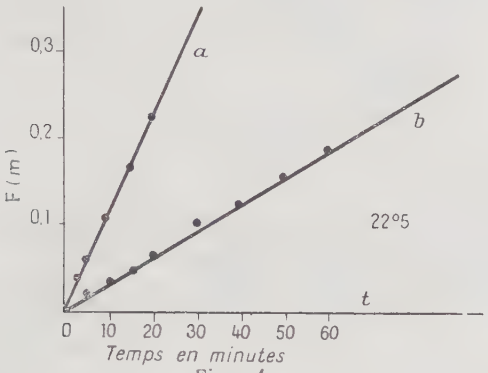


Fig. 24 *a*.

Les épaisseurs probables (voir « Mesures dimensionnelles ») de diverses préparations étaient comprises entre 40 et 125 microns. Cela rendait les résultats apparemment irreproductibles, car, toutes autres conditions physiques égales, pour les mêmes intervalles de temps, les $F(m)$ correspondantes sont inversement proportionnelles aux carrés des épaisseurs moyennes (voir formule 9). On tournait cette difficulté en appliquant la loi de M. Valensi dite « des temps correspondants », c'est-à-dire en prenant pour variable indépendante non pas le temps t mais le quotient τ de ce dernier par le carré de l'épaisseur probable d_0^2. Ainsi la constante $\mathcal{K}$ de la nouvelle formule :

$$F(m) \equiv (4{,}167 + m)\log(1 + 0{,}24m) + (1 - m)\log(1 - m) = \mathcal{K}\tau$$

devient indépendante de l'épaisseur de l'échantillon.

Ainsi deux expériences faites avec des aiguilles provenant d'une sublimation de l'acide benzoïque R. P., des diamètres probables égaux respectivement à 110 microns et 50 microns toutes autres conditions physiques maintenues égales (température 22°5 C et la pression à 760 mm. Hg), montrent un très grand écart quand on considère les $F(m)$ en fonction du temps t (fig. 24 *a*). Cet écart devient minime

quand on change les coordonnées en prenant comme variable indépendante les temps correspondants τ au lieu de t (fig. 24 *b*). La figure 25 représente les deux courbes de répartition qui correspondent aux deux

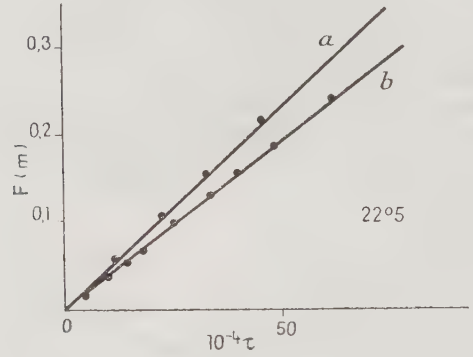


Fig. 24 *b*.

expériences mentionnées. Les droites représentatives montrent que la $F(m)$ est bien proportionnelle au temps.

Plusieurs expériences ont été faites à chaque température, leurs

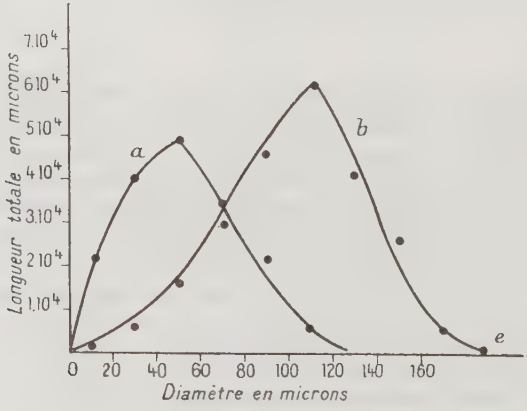


Fig. 25.

écarts sont inférieurs à l'erreur maxima résultant des mesures des diamètres, qui ne peuvent être connus qu'à 3 microns près (le plus petit intervalle du micromètre mesurant 5 microns). Pour des aiguilles de diamètre égal à 60 microns cela correspond à une erreur relative de 10 o/o sur le coefficient $\mathcal{K}$, mais de 5 o/o seulement sur le degré

d'évolution m. Les résultats des expériences coïncidaient très souvent, sinon on choisissait des expériences donnant les valeurs médianes.

L'étude microscopique des aiguilles avant et après réaction explique aisément cette bonne reproductibilité. L'aiguille d'acide benzoïque est transparente et continue avant la réaction, elle devient sillonnée de traits très fins, le produit d'attaque d'un cristal unique d'acide benzoïque consistant en une multitude de cristaux très petits de benzoate, orientés au hasard, dont on aperçoit au microscope les plans de jonction. C'est le long de ces limites cristallines, créées par la réaction, que semble diffuser le gaz ammoniac vers l'acide benzoïque inaltéré et leur régularité, dans les conditions physiques données, expliquerait la constance des résultats et constituerait la différence essentielle avec le cas des plaquettes coulées à porosité préexistante.

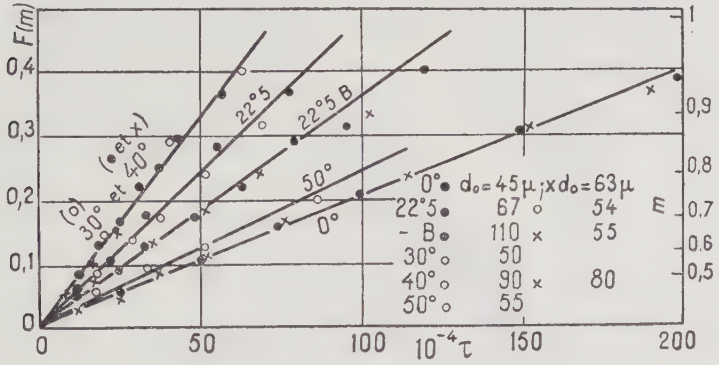


Fig. 26.

L'influence de la température sur la vitesse de la neutralisation des aiguilles de l'acide benzoïque R. P. se dégage du réseau présenté sur la figure 26. La vitesse de la neutralisation croît entre 0° et 30° C, passe par un maximum, puis décroît quand la température continue à s'élever.

3° *Neutralisation de l'acide benzoïque pulvérisé.*

Pour suivre la vitesse de neutralisation de l'acide benzoïque pulvérisé, on employait une poudre d'acide benzoïque fondu, broyé dans un mortier d'agathe et trié entre deux tamis de mailles relativement voisines (150-250). Ce premier classement est loin d'être parfait, une fine poussière restant adhérente au grain de calibre normal. On parachevait le triage en étalant la poudre sur un verre de montre que l'on recouvre d'un verre identique, en secouant et en retournant ce dispositif, essuyant à chaque fois le couvercle. Les particules les plus

menues ont tendance à rester collées sur le verre ; ainsi, le résidu finit par ne plus montrer au microscope que des grains réguliers. Comme pour les aiguilles chaque préparation se caractérise par sa courbe de répartition (voir « Mesures dimensionnelles »).

L'équation *11* relative à la transformation des sphérules s'écrit dans le cas de la neutralisation de l'acide benzoïque en poudre :

$$F(m) \equiv 5{,}167 - (1-m)^{\frac{2}{3}} - 4{,}167(1+0{,}24m)^{\frac{2}{3}} = C\,\frac{t}{e_0^2}$$

ou, en introduisant la notion de « temps correspondant » ici définie, comme le quotient du temps t par le carré du diamètre probable de la poudre :

$$F(m) \equiv 5{,}167 - (1-m)^{\frac{2}{3}} - 4{,}167(1+0{,}24m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}'\tau$$

$\mathcal{K}'$ devenant un coefficient indépendant des dimensions des grains.

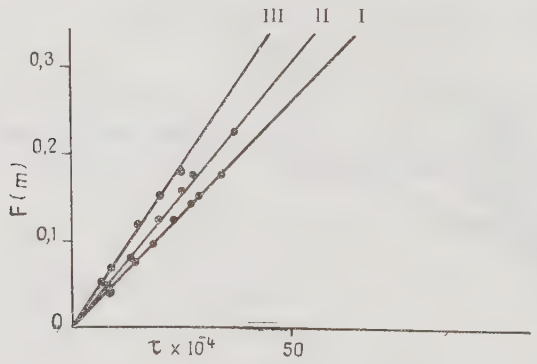


Fig. 27.

I. 22°5 $e_0 = 66$ µ. — II. 24° $e_0 = 55$ µ. — III. 30° $e_0 = 50$ µ.

La figure 27 exprime les résultats des expériences effectuées à diverses températures sous la pression de l'ammoniaque égale à 760 mm. La représentation rectiligne obtenue montre que la marche de la neutralisation obéit à la loi théorique.

D'autre part, l'influence de la température sur la vitesse de neutralisation ainsi que le rapport des coefficients indiquent un mécanisme pareil à celui de la neutralisation des aiguilles.

4° *Influence de la pression sur la vitesse de neutralisation de l'acide benzoïque par l'ammoniaque.*

L'influence de la pression sur la vitesse de neutralisation de l'acide benzoïque a été étudiée par deux méthodes différentes :

1° par une série d'expériences à pressions différentes maintenues *constantes* tout le long des expériences ;

2° par des expériences à pression continuellement décroissante et volume constant de l'ammoniaque. Le gaz ammoniac employé était de

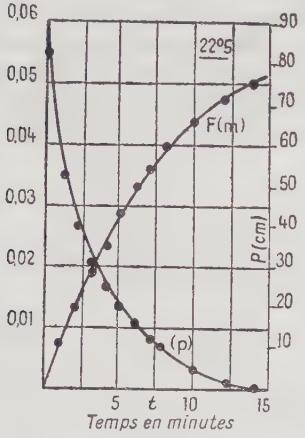


Fig. 28

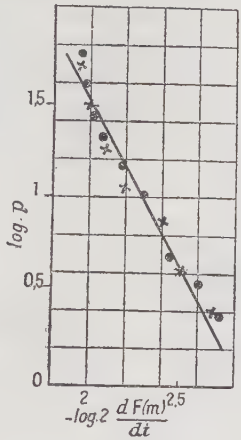


Fig. 28 *a*

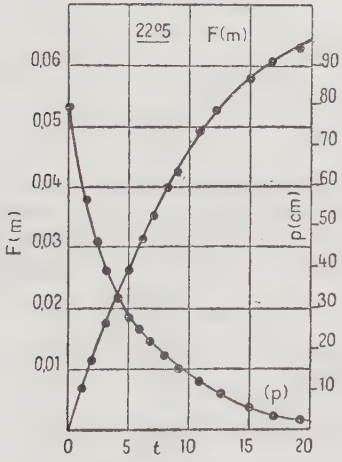


Fig. 28 *b*.

l'ammoniaque provenant de la dissociation du chlorure d'argent ammoniacal préparé par la méthode indiquée page 22.

Les expériences à pression décroissante et volume constant ont été effectuées dans le même appareil qui nous servait pour les expériences à pressions constantes, mais au lieu de faire les mesures de variations de

volume, on maintenait constant le volume total du gaz dans l'appareil par le jeu du réservoir à mercure (en le baissant progressivement) et on relevait à des intervalles de temps réguliers la pression du gaz au moyen d'une lecture barométrique et des mesures de niveaux dans les deux branches du mesureur. En connaissant le volume de l'appareil, étalonné préalablement, et les températures du laboratoire et du thermostat, on calculait la quantité d'ammoniaque fixée sur l'acide benzoïque.

La représentation graphique d'une expérience faite à 22°5 comporte une courbe p (fig. 28) qui donne les variations chronométriques de la pression et la courbe $F(m)$ également en fonction du temps. Les cour-

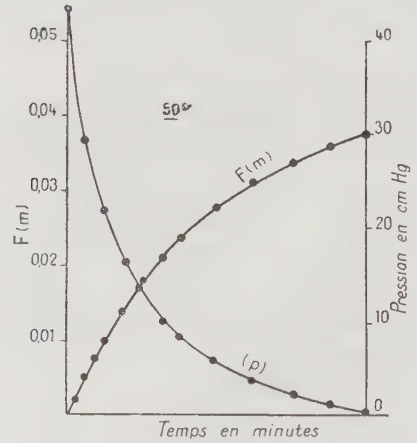


Fig. 29.

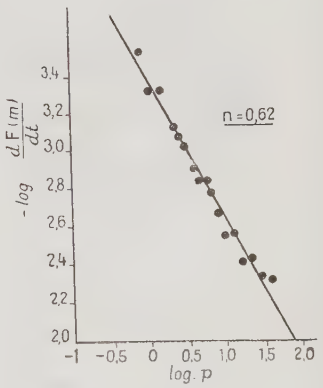


Fig. 29 *a*.

bes de $F(m)$ ne sont plus rectilignes quand la pression varie. Il s'ensuit que la vitesse change sous l'influence de la pression et les pentes de ces courbes à chaque point indiquent les vitesses de l'évolution à la pression correspondante. S'il existe un ordre constant de la réaction par rapport à la phase gazeuse, c'est-à-dire si $\frac{dF(m)}{dt} = Kp^n$ les logarithmes de vitesses doivent être proportionnels aux logarithmes de pressions correspondantes :

$$\log \frac{dF(m)}{dt} = n \log p + \log K.$$

En effet, en déterminant les différentielles en leur substituant des petites variations finies de $F(m)$ pour de petits intervalles de temps et en relevant les pressions moyennes correspondantes de la courbe p, on arrive à prouver qu'un pareil ordre existe et qu'il est voisin de 0,6 à 22°5 (fig. 28 *a*).

Des expériences identiques faites à 0°, 30° et 50° C montrent qu'il est différent à chaque température et est compris entre 0,56 et 0,8

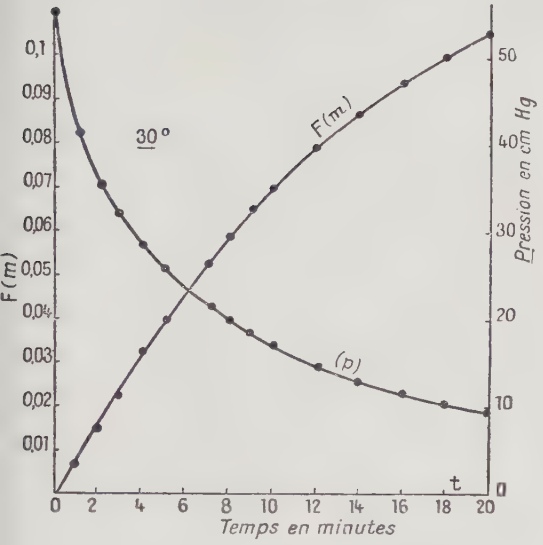


Fig. 30.

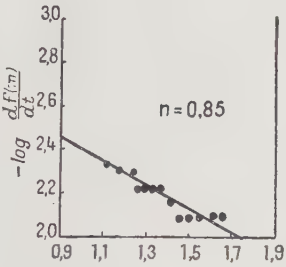


Fig. 30 *a*.

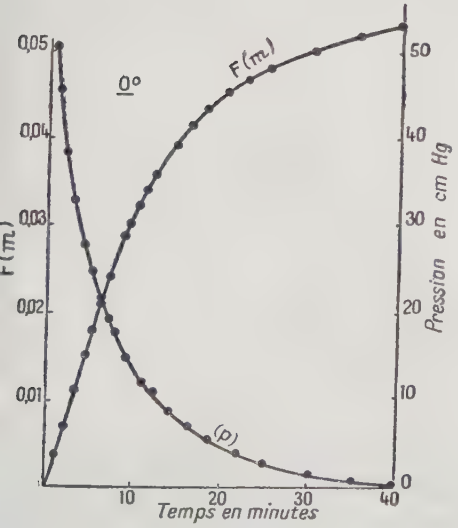


Fig. 31.

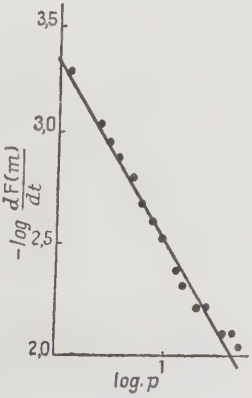


Fig. 31 *a*.

(fig. 29, 30, 31, 29 *a*, 30 *a*, 31 *a*). Ces résultats se trouvent confirmés par une série d'expériences effectuées à 22°5 sur des aiguilles, sous différentes pressions d'ammoniaque.

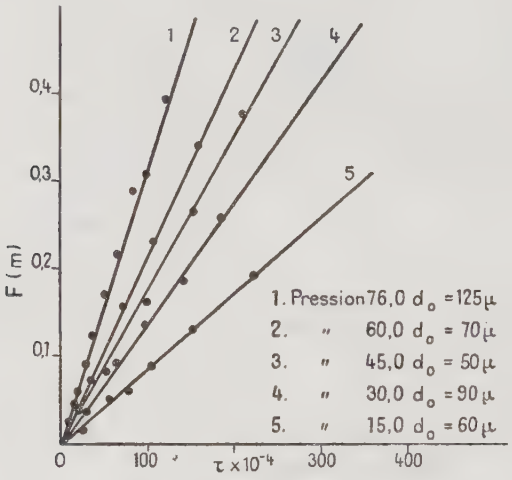


Fig. 32.

Sur la figure 32 les temps correspondants en minutes/centimètre carré sont portés sur l'axe des abscisses, les ordonnées étant les F(m). En

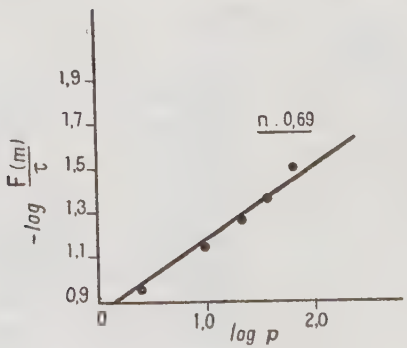


Fig. 32 *a*.

portant les logarithmes des pressions correspondantes (fig. 32 *a*), sur l'axe des abscisses et les logarithmes des pentes $K = \frac{F(m)}{\tau}$ sur l'axe des ordonnées on a encore une ligne droite et on trouve une valeur de l'ordre n assez rapprochée de celle des expériences à pression décroissante et volume constant 0,6-0,7.

L'étude de l'influence de la pression sur la neutralisation de l'acide benzoïque n'était faite que sur l'acide en forme d'aiguilles, car une étude pareille sur l'acide benzoïque coulé en plaquettes minces s'avérait

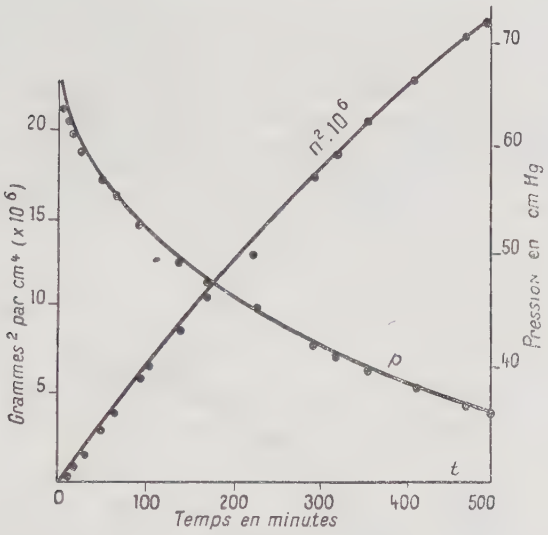


Fig. 33.

impossible, *a priori*, à cause de la complexité du phénomène dans ce cas. Une expérience faite sur une plaquette provenant de la coulée

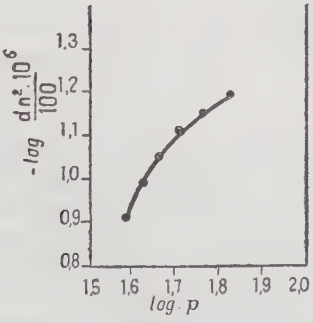


Fig. 33 *a*.

d'acide benzoïque Poulenc pur dont la figure 33 représente les résultats a confirmé nos suppositions. L'influence de la pression apparaît nettement, mais elle ne se traduit pas par un ordre constant. Il est fractionnaire au début et il augmente au cours de l'évolution de l'échantillon (fig. 33 *a*).

B. — Acide cinnamique-ammoniaque

a) *Neutralisation de l'acide cinnamique en poudre.*

Pour suivre la vitesse de formation du cinnamate d'ammonium, j'ai employé l'acide cinnamique Poulenc purifié par la méthode indiquée page 23. Deux expériences effectuées à 25° C sous la pression d'une atmosphère d'ammoniaque avec l'acide rapidement coulé en plaques très minces, 0,05 mm. d'épaisseur, sont représentées sur la figure 34. Le temps en minutes est porté sur l'axe des abscisses, la quantité d'ammoniaque en grammes par centimètre carré n en ordonnées.

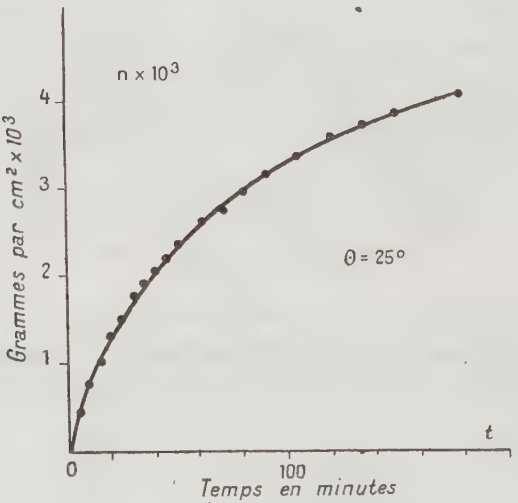


Fig. 34.

L'allure des courbes des n, qui fléchissent vers l'axe des abscisses pour les temps croissants rappelle les courbes représentatives de la neutralisation d'acide benzoïque coulé ou comprimé. L'aspect de l'échantillon après transformation, qui était plan avant la réaction et qui devient très courbé, comme une planche séchée inégalement sur ces deux surfaces, et admet une asymétrie préalable de l'échantillon, est aussi identique à celui de plaquettes d'acide benzoïque.

En renonçant à l'étude de plaquettes, le processus de leur transformation amenant une quantité trop grande de facteurs inconnus et non mesurables contrairement au but de notre travail, dans lequel nous nous efforçâmes de limiter leur nombre autant que possible, j'ai passé tout de suite aux recherches sur la transformation de la poudre de

l'acide cinnamique pur, fondu, pulvérisé et soigneusement trié. Les grains obtenus avaient une grosseur comprise entre 15 et 65 microns avec une fréquence très prononcée au voisinage de 40 et 45 microns. Le gaz ammoniac était, comme dans les expériences précédentes, desséché sur une colonne de potasse avant son introduction dans l'appareil mesureur.

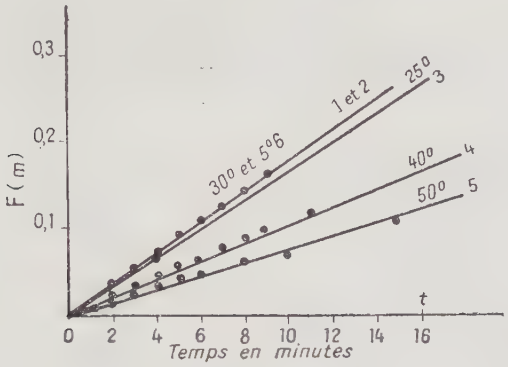


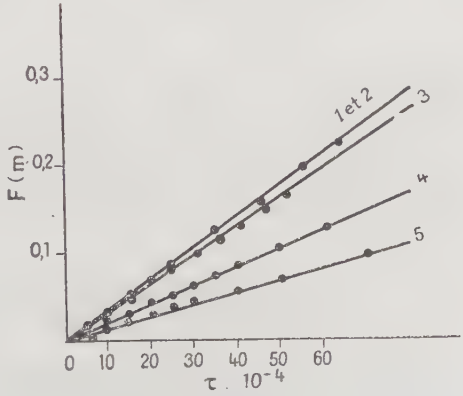
Fig. 35.

L'équation de M. Valensi qui représente l'évolution des poudres s'écrit dans le cas de cinnamate d'ammonium, compte tenu des densités et des poids moléculaires de l'acide cinnamique et du cinnamate d'ammonium :

$$F(m) \equiv 7{,}289 - (1-m)^{\frac{2}{3}} - 6{,}289(1 + 0{,}159m)^{\frac{2}{3}} = C\frac{t}{e_2^0} = \mathcal{K}\tau$$

(m, taux d'évolution ; e_0, épaisseur la plus probable des grains ; t, temps ; $\tau = \frac{t}{e_2^0}$, $\mathcal{C}$ et $\mathcal{K}$ constantes qui dépendent des conditions physiques).

Les figures 35 et 35 *a* représentent la $F(m)$ tantôt en fonction du temps t en minutes, tantôt en fonction des « temps correspondants » $\tau = \frac{t}{e_0^2}$,



$\tau \times 10^{-4}$

Fig. 35 *a*.

d'une série d'expériences effectuées à différentes températures et à la pression d'une atmosphère d'ammoniaque. La vitesse de la transformation reste quasi constante quand la température passe de 5°6 jusqu'à 30° C. Elle diminue quand on continue à élever la température

b) *Influence de la pression.*

L'influence de la pression sur la vitesse de la neutralisation de l'acide cinnamique a été étudiée dans une série d'expériences à diffé-

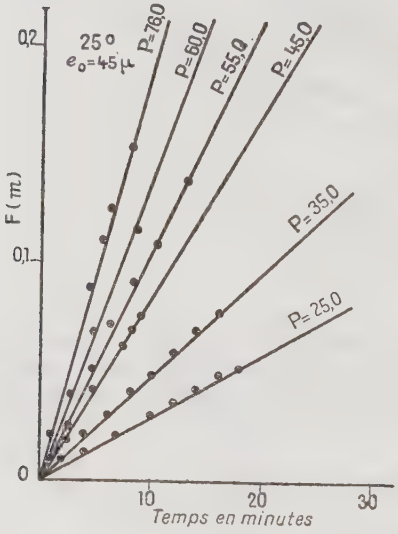


Fig. 36.

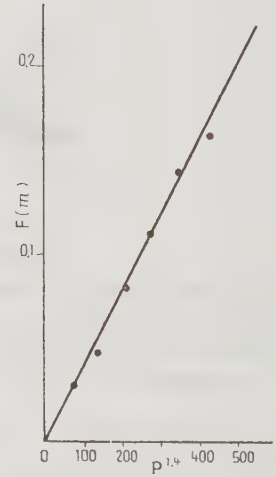


Fig. 36 *a*.

rentes pressions d'ammoniaque et par des expériences isochores toutes effectuées à 25° C. Les résultats représentés sur la figure 36 concordent très bien en ce sens qu'ils indiquent tous des pentes proportionnelles à la puissance 1,4 de la pression d'ammoniaque (en atmosphères), la pente de l'isochore (fig. 37) étant aussi égale à 1,4.

C. — Récapitulation et commmentaires de résultats obtenus par l'action d'ammoniaque sur les acides

1° La neutralisation des acides benzoïque et cinnamique par l'ammoniaque est une réaction dont la vitesse traduit la vitesse de diffusion du gaz et elle suit la loi de Fick, c'est-à-dire que la quantité de matière

transformée après un temps t est proportionnelle à la racine carrée du temps. L'acide benzoïque coulé en plaques minces fait exception à cause de la macroporosité subsistant en partie après sa transformation en benzoate.

A la température et pression constantes la fraction de l'acide benzoïque évoluée au bout de t minutes est donnée par les trois équations suivantes :

a) Evolution des plaquettes :

$$Q^2 = \alpha t.$$

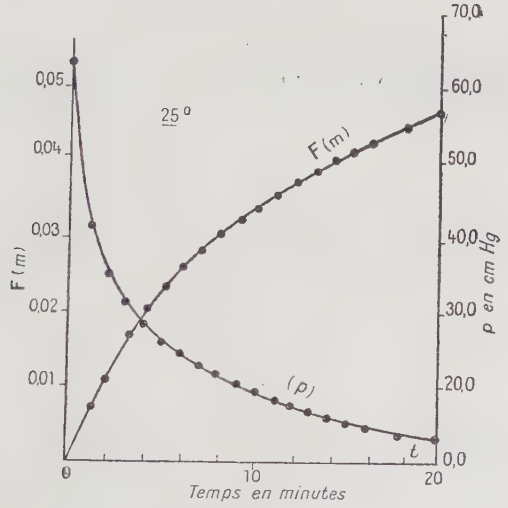


Fig. 37.

b) Evolution des aiguilles :

$$F(m) = (4,167 + m)\log(1 + 0,24m) + (1 - m)\log(1 - m) = \mathcal{C}\frac{t}{d_0^2} = \mathcal{K}t.$$

c) Evolution des poudres :

$$F(m) = 5,167 - (1 - m)^{\frac{2}{3}} - 4,167(1 + 0,24m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{C}'\frac{t}{e_0^{\frac{2}{3}}} = \mathcal{K}'t$$

d_0 et e_0 représentant respectivement les diamètres les plus probables des aiguilles et des grains ; α, $\mathcal{K}$ et $\mathcal{K}'$ sont des constantes liées aux conditions physiques.

2° Explicitons ces trois constantes :

α évalué en carrés d'équivalents grammes par centimètre carré et par minute est égal à :

$$\alpha = \frac{2\mu HD.\overline{17}^2}{M} \qquad \text{(formule 3)}$$

$$\mathcal{K} = \frac{0{,}4343 \times 16\mu H.\mathfrak{M}}{\mathcal{D}} \qquad \text{(formule 9)}$$

et :

$$\mathcal{K}' = \frac{4 \times 2\mu H.\mathfrak{M}}{\mathcal{D}}. \qquad \text{(formule 11)}$$

Une simple division nous indique que ces constantes doivent être en cas d'un mécanisme unique pour les trois formes différentes du solide, en rapport tel que :

$$\alpha = 0{,}00784\mathcal{K} = 0{,}00686\mathcal{K}'.$$

Pour la pression d'ammoniaque de 760 mm. de Hg et à la température 22°5 C ces constantes prennent les valeurs suivantes :

Tableau II

Acide	α	$0{,}00784\mathcal{K}$	$0{,}00686\mathcal{K}'$
P_1	6.10^{-8}		
C_1 (analogue à RP_1)	2.10^{-8}	RP_1	
C_2	$5{,}5.10^{-9}$	$3{,}8.10^{-9}$	$4{,}1.10^{-9}$
RP_1 (cristallisation plane)	5.10^{-9}		

Il se dégage de ce tableau que le α de plaquettes provenant de la cristallisation lente se rapproche le plus des résultats obtenus par les expériences faites sur les aiguilles d'acide benzoïque, tandis que les valeurs des α pour les autres plaquettes d'acide benzoïque coulé sont beaucoup trop fortes (jusqu'à 10 fois). Ceci est probablement dû à ce que les aires des plaquettes mesurées géométriquement sont plus petites que la superficie réelle du produit attaqué.

3° L'influence de la température sur la vitesse de la neutralisation de l'acide benzoïque peut être résumée dans le tableau suivant :

Tableau III

Température centigrade	α	$\mathcal{K}$ exp.	$\mathcal{K}$ calc. par rapport à α	$\mathcal{K}'$ exp.	$\mathcal{K}'$ calc. par rapport à α
0°		$2,1.10^{-7}$			
22°5	$5,1.10^{-9}$	5.10^{-7}	$3,8\ 10^{-9}$	$5,25.10^{-7}$	$4,1.10^{-9}$
24°				$6,25.10^{-7}$	
30°	5.10^{-9}	$6,5.10^{-7}$	$4,9\ 10^{-9}$	$7,55.10^{-7}$	$4,98.10^{-9}$
40°	$4,3.10^{-9}$	6.10^{-7}	$4,56.10^{-9}$		
50°		$2,5.10^{-7}$			

4° Pour la température de 22°5 C la constante $\mathcal{K}$ dépend de la pression p exprimée en atmosphères de la manière suivante :

$$\mathcal{K} = 5.10^{-7} p^{0,6}.$$

5° Dans l'étude du système acide cinnamique + NH_3, nous constatons que :

a) La vitesse de la neutralisation obéit à la loi parabolique.

b) La constante $\mathcal{K}$ de la formule 11 prend pour la pression de 760 mm. d'ammoniaque les valeurs suivantes :

Tableau IV

Température centigrade	$\mathcal{K}$
5°6	$3,4.10^{-7}$
25°	$3,5.10^{-7}$
30°	$3,5.10^{-7}$
40°	$2,1.10^{-7}$
50°	$1,5.10^{-7}$

A 25° elle dépend de la pression p exprimée en atmosphères, comme il suit :

$$\mathcal{K} = 3,5.10^{-7} p^{1,4}.$$

6° En rapprochant les chiffres des tableaux III et IV nous voyons que les constantes sont du même ordre de grandeur et si l'influence de la température n'est pas tout à fait analogue, car elle comporte un maximum dans le système acide benzoïque-ammoniaque tandis qu'elle semble se

palier avant une région de décroissance dans le système acide cinnamique-ammoniaque, le coefficient thermique est très faible dans les deux cas. L'influence de la pression est nettement différente mais, comme nous le verrons par la suite, dans l'intervalle restreint des mesures pratiquées ces deux systèmes peuvent être considérés comme deux portions particulières d'une même évolution générale.

7° L'étude de la neutralisation de l'acide benzoïque en poudre nous a aussi fourni des résultats directement comparables aux résultats de Hantsch et Wiegner, qui ont abandonné leurs recherches sur ce sujet, à cause d'irreproductibilité des résultats. Cette irreproductibilité était due à leur mode opératoire. Ils ont employé des poudres tassées dans un tube étroit et mélangées avec du verre pilé, pour empêcher leur agglomération au cours de l'expérience. En opérant de cette façon, ils n'ont pas tenu compte :

a) de l'absorption parasite de l'ammoniaque par le verre qui devait être assez élevée, vu la grande surface du verre pilé ;

b) de l'entassement de la poudre qui faussait leurs résultats.

Les courbes pointillées de la figure 38 rapportent des données de Hantsch d'une part, et de Hantsch et Wiegner d'autre part. Il n'y a aucune espèce de concordance entre ces deux séries de mesures ni entre l'une quelconque d'entre elles et les nôtres. Certes les températures utilisées n'étaient pas les mêmes, et les grosseurs des grains, dont les auteurs n'ont indiqué que très sommairement le mode de triage, sont probablement différentes, mais les courbes représentatives ne sont pas des droites. Elles sont en forme de *S* caractérisées par un point d'inflexion.

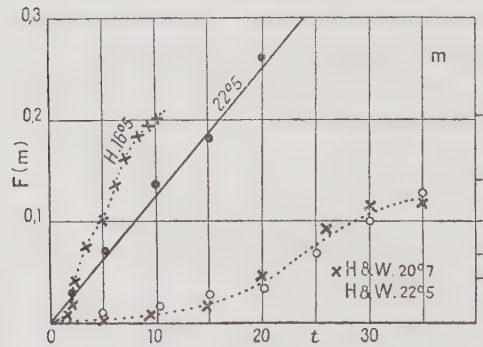


Fig. 38.

Pour voir si vraiment les conditions mentionnées de leurs expériences (entassement et présence du verre) étaient à l'origine de la divergence, nous avons fait un certain nombre d'essais en introduisant à notre tour une poudre d'acide benzoïque dans un petit tube de verre de 0,5 cm. de diamètre et 3 cm. de hauteur. Non seulement les expériences n'étaient plus reproductibles, mais aussi nos courbes présentaient alors également un point d'inflexion. Une entre autres coïncide même exactement avec celle de Hantsch et Wiegner (fig. 38) quand, en continuant à entasser la poudre, ils n'ont plus employé de verre pilé.

CHAPITRE V

SYSTÈMES BASES SOLIDES + GAZ CHLORHYDRIQUE

A. — Système β-naphtylamine + HCl

1° *Neutralisation de plaquettes.* — Les plaquettes polies de la β-naphtylamine purifiée et fondue évoluaient avec une vitesse croissante avec le temps (fig. 39). L'aspect de l'échantillon après la réaction expli-

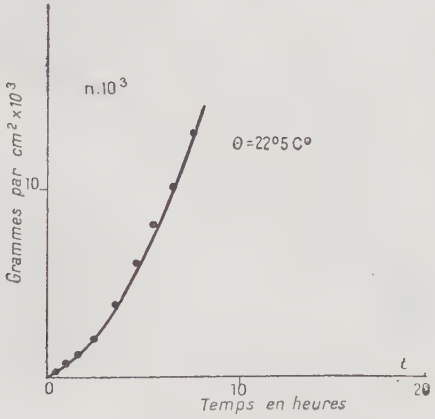


Fig. 39.

que aisément cette allure du phénomène. Les plaquettes de la β-naphtylamine s'effritaient, se cassaient et se courbaient au cours de l'expérience et il semble qu'il ne faut pas chercher à attribuer la forme hyperbolique de la courbe à une autocatalyse, l'augmentation spontanée de la surface survenue pendant la réaction suffit pour l'expliquer.

2° *La cinétique de la neutralisation de la β-naphtylamine pulvérisée* par le gaz chlorhydrique a été suivie surtout par des expériences sur la base purifiée (voir chapitre « Matières premières ») et pulvérisée après fusion. Après un triage soigneux, la poudre soumise à l'examen microscopique révélait des épaisseurs réparties entre 20 et 180 microns,

mais avec une fréquence à maximum très aigu, situé suivant le cas, entre 50 et 80 microns.

Comme dans les systèmes précédents cette épaisseur la plus probable e_0 a été choisie comme mesure dimensionnelle.

Pour représenter l'évolution de la poudre de la β-naphtylamine on s'est servi de l'équation 11, qui s'écrit en tenant compte des densités et masses moléculaires respectives de la base et du sel :

$$F(m) \equiv 6{,}2056 - (1-m)^{\frac{2}{3}} - 5{,}2056(1 + 0{,}1921m)^{\frac{2}{3}} = C\,\frac{t}{e_0^2} = \mathcal{K}\tau$$

(les notations restent les mêmes que dans les équations précédentes).

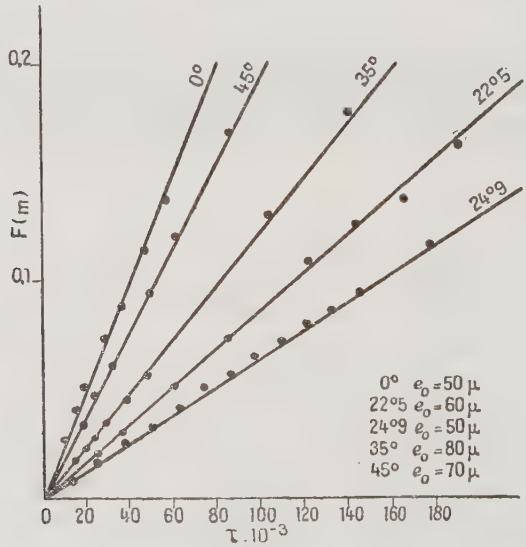


Fig. 40.

La figure 40 exprime les résultats des expériences effectuées à diverses températures, sous la pression normale du gaz chlorhydrique. Le quotient $\tau = \frac{t}{e_0^2}$ est porté en abscisse, la fonction du degré d'évolution $F(m)$ est mise en ordonnée. Cette fonction étant proportionnelle au temps, un processus de diffusion est à envisager encore dans ce cas-là.

L'influence de la température. — La vitesse de neutralisation diminue quand la température croît de 0° à 25° C, passe par un *minimum* vers 25° et augmente quand la température s'élève. Ainsi sous la pression d'une atmosphère du gaz chlorhydrique la constante $\mathcal{K} = \frac{F(m)}{\tau}$ prend les valeurs suivantes à différentes températures :

TABLEAU V

Température centigrade	$\mathcal{K}$
0°	$2,6.10^{-6}$
22°5	$0,9.10^{-6}$
24°9	$0,8.10^{-6}$
35°	$1,2.10^{-6}$
45°	$2,0.10^{-6}$

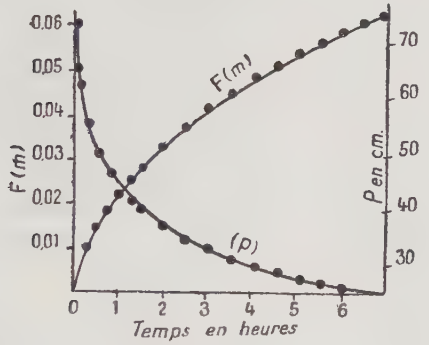


Fig. 41.

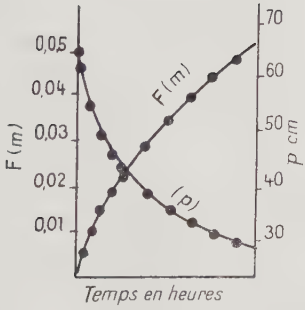


Fig. 42.

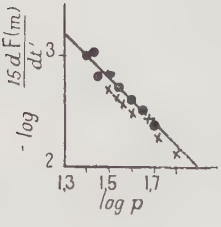


Fig. 43

La représentation logarithmique des dérivées $\frac{dF(m)}{dt}$ calculées à partir de plusieurs expériences isochores relatives à la température de 24°9 C nous indique qu'on peut considérer cette réaction comme étant du second ordre par rapport au gaz chlorhydrique (fig. 41, 42, 43), c'est-à-dire qu'à la température 24°9 la vitesse de neutralisation de la

β-naphtylamine dépend de la pression p exprimée en atmosphères de la façon suivante :

$$\mathcal{K}_{24^\circ 9} = 0{,}8 . 10^{-6} p^2.$$

B. — Système métanitraniline + Acide chlorhydrique

Le comportement de la métanitraniline sous l'action de HCl est analogue à celui de la β-naphtylamine.

Les droites de la figure 44 traduisent les résultats de plusieurs expériences effectuées à différentes températures sur la poudre de la métanitraniline purifiée P. F. 111°8. Sur cette figure les « temps correspondants » sont portés à l'abscisse et aux ordonnées sont mises les valeurs de la F(m) calculées à partir des valeurs expérimentales du degré d'évolution m. La métanitraniline étant en état de poudre, cette fonction s'écrit :

Fig. 44.

$$F(m) \equiv 5{,}3125 - (1 - m)^{\frac{2}{3}} - 4{,}3215(1 + 0{,}2314m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}\tau.$$

Le triage de la métanitraniline était fait au moyen d'un jeu de tamis de soie aux mailles très régulières.

Les épaisseurs de grains étaient comprises entre 30 et 60 microns.

L'influence de la température sur la vitesse de la neutralisation de la métanitraniline est tout à fait comparable à celle déjà observée pour le système β-naphtylamine + HCl. Elle diminue quand la température à laquelle se passe le phénomène monte de 0° à 40° C, elle passe par un minimum vers cette température et commence à augmenter quand la température continue à croître.

La constante $\mathcal{K} = \frac{F(m)}{\tau}$ prend les valeurs suivantes à la pression constante d'une atmosphère d'acide chlorhydrique et à diverses températures :

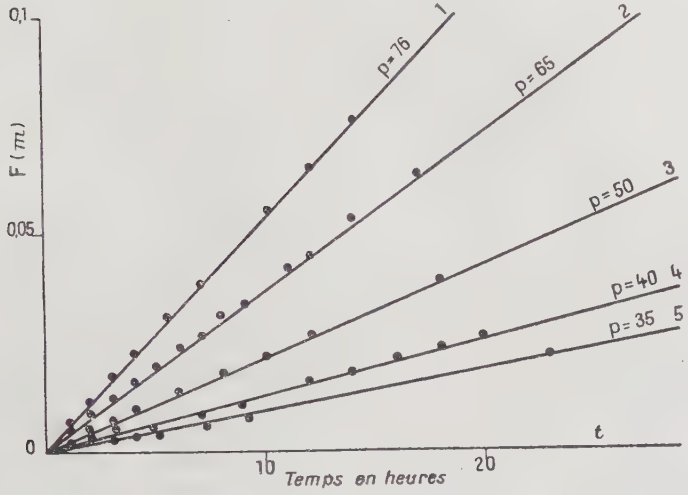


Fig. 45.

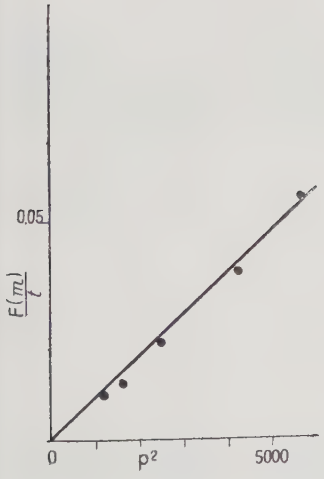


Fig. 45 *a*.

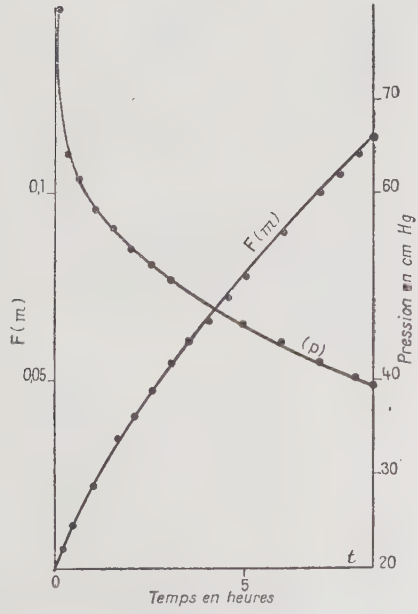


Fig. 46.

Tableau VI

Température centigrade	$\mathcal{K}$
0°	$4{,}75 . 10^{-5}$
25°	$2{,}65 . 10^{-5}$
30°	$2{,}50 . 10^{-5}$
40°	$2{,}15 \ 10^{-5}$
50°	$3{,}10 . 10^{-5}$

L'influence de la pression se retrouve également identique imposant à la réaction l'ordre 2, par rapport à l'atmosphère gazeuse. Ceci résulte des expériences isothermes effectuées à 25° C représentées sur la figure 45 et des expériences isochores dont une est présentée sur la figure 46. Les pentes des droites de la figure 45 représentées en fonction des carrés de pressions correspondantes forment une droite passant par l'origine (fig. 45 *a*).

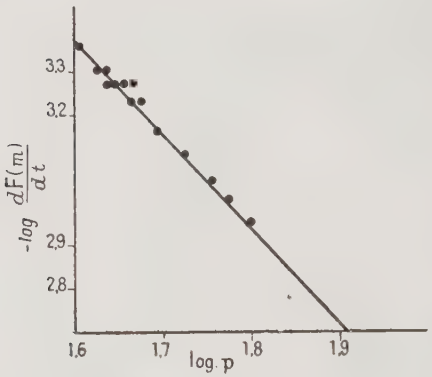


Fig. 46 *a*.

Les logarithmes des dérivées $\frac{dF(m)}{dt}$ donnent eux aussi une droite en fonction des logarithmes des pressions moyennes, ce qui implique un ordre constant de la réaction et en plus le rapport $\Delta \log \frac{dF(m)}{dt} / \Delta \log p$ est égal à 2.

CHAPITRE VI

ESSAI D'INTERPRÉTATION GÉNÉRALE (1)

I. — Rappelons tout d'abord, en les précisant s'il y a lieu, quelques-unes des idées émises pour expliquer la nature intime des processus de diffusion dans les phases solides et en particulier les mécanismes générateurs des réactions $A_{sol.} + B_{gaz} = C_{sol.}$

A. Ecoulement hydrodynamique. — Imaginons le corps C criblé de canaux très fins, perpendiculaires à sa surface externe et représentant plus particulièrement les limites granulaires : sauf dans quelques cas, tel que celui de la perméabilité de la silice à l'hydrogène, le diamètre des molécules gazeuses est en effet nettement plus grand que celui des pores normaux des réseaux cristallins. Il est clair que les molécules réactives possèdent la pression p de la phase gazeuse au voisinage de l'interface $B - C$, et la pression zéro, maintenue par l'absorption continuelle, au voisinage de l'interface C — A.

a) *Un écoulement visqueux* se manifesterait si le diamètre d des canaux (supposés circulaires) est supérieur à l'ordre des libres parcours (1/20 de micron sous les conditions normales). Le débit en *volume* est alors donné par la loi de Poiseuille :

$$I = \frac{\pi d^4 n s}{128 \eta g} p$$

($\pi = 3,14...$; $n =$ nombre de canaux par unité de section ; $\eta =$ coefficient de viscosité du gaz ; g et $s =$ épaisseur et surface de C). Le débit en *molécules* sera donc, en prenant $\frac{p}{2}$ comme pression moyenne du gaz à l'intérieur des deux canaux :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\pi d^4 n p^2}{256 \eta RT} \cdot \frac{s}{g}.$$

Ainsi la constante μH de l'équation (3) serait égale à :

$$\mu H = \frac{\pi d^4 n p^2}{256 \eta RT}. \qquad (12)$$

---

(1) Communication en collaboration avec G. Valensi (*Soc. chim. de France*, section de Montpellier, séance du 12-7-1941. Résumé : *Bull. Soc. Chim.* [5], 9, 1942, 260).

Toutes autres conditions égales, la vitesse de réaction serait proportionnelle au carré de la pression. Elle diminuerait quand la température s'élève.

b) *Un écoulement moléculaire* se manifesterait par contre si d est inférieur aux libres parcours, et la loi de Knudsen conduirait à l'expression :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{Kd^3np}{\sqrt{T}} \cdot \frac{s}{g} \text{ (K = constante).}$$

L'on aurait alors :

$$\mu H = \frac{Kd^3np}{\sqrt{T}}. \qquad (13)$$

La vitesse de réaction serait proportionnelle à la pression et inversement proportionnelle à la racine carrée de la température, ce qui implique une décroissance moins rapide que dans le cas précédent.

B. Diffusion intercristalline. — En fait, les formules (12) et (13) n'avaient jamais jusqu'ici trouvé leur application pratique car, dans tous les cas étudiés, la vitesse de réaction augmentait avec la température. Certains auteurs (comme Ward (32) pour rendre compte de la dissolution de l'hydrogène dans le cuivre) ont cependant conservé l'hypothèse d'un écoulement dans des microcanaux mais en considérant les particules du gaz immobilisées pour la plupart le long des parois à cause de leur *adsorption*. Ce n'est qu'à la faveur de chocs privilégiés, d'autant plus fréquents que la température est plus haute, que quelques-unes d'entre elles acquièrent une énergie suffisante pour vaincre les forces attractives, et ainsi leur permettre de diffuser. Cette idée a été développée par Lennard Jones (27) et appliquée par Alty (28) puis Barrer (29) pour expliquer la perméabilité de la silice à différents gaz.

Ainsi, si W est, par particule-gramme, l'énergie minima qui confère la mobilité (énergie d'activation), le coefficient de diffusion μ serait lié à la température absolue par une équation de la forme :

$$\mu = Ke^{-W/RT}$$

(K étant un coefficient qui dépend de certaines constantes moléculaires du gaz diffusant, en même temps que de la microstructure de C).

Il nous paraît précisément utile d'expliciter certains facteurs de cette microstructure en posant :

$$K = K_1 dn$$

(K_1 désignant une autre constante ; d et n, comme plus haut, le diamètre des canaux et leur nombre par unité de section ; le produit de ces deux quantités est proportionnel au périmètre coupé par le cheminement latéral, ce qui est l'équivalent de la surface dans la diffusion à trois dimensions),

Nous supposerons enfin que l'adsorption obéit à l'isotherme de Freundlich, ce qui signifie que la différence de concentration motrice H, identique à la concentration sur la face externe de C (puisqu'on suppose la pression nulle au contact de A), sera donnée par la formule :

$$H = K_2 p^{\nu}$$

(K_2 désignant un coefficient, et ν un exposant inférieur à l'unité et de l'ordre de 0,5). On aura donc en définitive :

$$\mu H = K_1 K_2 dn e^{-W/RT} p^{\nu}. \qquad (14)$$

La vitesse de réaction croîtrait moins vite que proportionnellement à la pression, mais plus vite que proportionnellement à la température.

C. Diffusion réticulaire. — L'hypothèse d'un écoulement dans des craquelures liées à l'imperfection cristalline ne saurait cependant être généralisée : ainsi, Smithels et Ranslay (14) ont observé que des monocristaux de fer ont exactement la même perméabilité à l'hydrogène que des échantillons ordinaires.

Si le réactif B est lui-même un solide comme dans divers processus de cémentation, les considérations qui précèdent ne sont pas non plus valables.

Enfin, en ce qui concerne les processus d'attaque des métaux à des températures très élevées (auxquelles les phénomènes d'agglomération des corps solides se manifestent avec une intensité particulière), il paraît peu probable que des composés, engendrés avec une expansion souvent considérable, puissent encore présenter une porosité mécanique appréciable. La question s'était d'ailleurs posée d'une manière analogue dans l'étude de la conductibilité *électrolytique* que possèdent certains cristaux à structure ionique.

Il semble bien, dans ces cas, que les particules diffusantes soient les éléments réticulaires eux-mêmes, et l'on admet, ici encore, qu'une particule constitutive de C peut quitter le nœud qui lui est assigné lorsque son énergie thermique dépasse une certaine valeur W. Dans un réseau ainsi perturbé, existent donc des lacunes et des permutations, à la faveur desquelles la diffusion peut s'accomplir. Plusieurs agents peuvent d'ailleurs simultanément y participer, et comme l'a montré Pfeil (3) elle est souvent bilatérale. Le calcul de la répartition quantique montre que la fraction *activée* d'une unité constitutive donnée (molécule, atome ou ion) est toujours conforme au facteur de Boltzmann $e^{-W/RT}$, auquel le coefficient de diffusion est donc proportionnel. W est généralement élevé (20.000 à 50.000 cal./mol.-g.), et il en résulte que les phénomènes de ce type ne se manifestent que rarement aux températures courantes.

La pression, d'autre part, semble n'avoir pas beaucoup d'influence sur la chute de concentration motrice *H*. Pour divers systèmes (oxydation des métaux) elle est même indifférente dans un large intervalle.

En résumé, la formule simple :

$$\mu H = Ke^{-W/RT} \qquad (15)$$

(*K* étant un facteur strictement spécifique de la nature de C) s'appliquerait dans beaucoup de cas, tout au moins dans le domaine des pressions courantes.

La vitesse de réaction ne varierait pas avec la pression mais croîtrait extrêmement rapidement avec la température.

II. — Examinons maintenant dans quelle mesure ces diverses idées pourraient s'adapter aux faits expérimentaux ici rapportés.

A. — Malgré l'importance des travaux qui s'y rattachent, nous n'avons pas insisté sur *les processus de diffusion réticulaire*. Il semble bien, en effet, qu'ils ne sauraient intervenir dans nos systèmes.

a) Parce que les éléments structuraux des phases solides engendrées sont des ions particulièrement volumineux, dont la mobilité ne peut être bien grande.

b) Parce que les réactions se manifestent dès 0° C, c'est-à-dire à des températures auxquelles il est peu probable que le degré de perturbation réticulaire, lié à l'énergie des unités constitutives de *C*, puisse être très appréciable.

c) Parce que l'accélération thermique observée, souvent négative, s'est révélée dans tous les cas *relativement faible*.

B. — Par ailleurs, quels renseignements peut-on tirer des lois trouvées pour l'*influence de la pression* ?

a) Pour le système (acide benzoïque + ammoniaque) et dans tout l'intervalle 0-50° C, elle est d'un ordre compris entre 0,6 et 0,8, ce qui est conforme à la formule (14) et semble donc impliquer une diffusion intercristalline.

b) Pour les systèmes (bases + HCl) et à la température de 25° C, la réaction est du second ordre par rapport à la phase gazeuse, ce qui est conforme à la formule (12) et semble donc impliquer un écoulement hydrodynamique visqueux.

c) Pour le système (acide cinnamique + ammoniaque) et à la température de 25° C elle présente l'ordre 1,4, intermédiaire entre les deux précédentes et qui semble donc impliquer la superposition des deux mécanismes.

C. — En généralisant cette dernière conjecture, peut-on expliquer par la superposition toujours effective des processus *A* et *B*, liés à des accélérations thermiques de signes contraires, l'effet *assez curieux de la température*, c'est-à-dire la constatation qu'entre 0° et 50° C, la

vitesse présente un minimum pour les systèmes (bases + HCl) ou un maximum (très applati avec l'acide cinnamique) pour les systèmes (acides + NH_3)? En réalité, l'intervalle n'est pas suffisant pour affecter sensiblement le produit ηT de la formule (12), ni *a fortiori* $\sqrt{T}$ qui figure dans la formule (13). On se rend en effet aisément compte que la variation maxima est de l'ordre de 30 o/o dans le premier cas, et de l'ordre de 10 o/o dans le second, alors que les coefficients mesurés varient de plus du simple au double. Quels sont donc les facteurs susceptibles d'expliquer les décroissances observées ?

a) La vitesse de neutralisation, sous une pression donnée, doit s'annuler à la *température d'équilibre entre les 3 phases*. A son voisinage immédiat la différence de concentration motrice *II*, diminue progressivement, les pressions du gaz de part et d'autre de *C* tendant à s'égaliser. Les formules (12) (13) (14), basées sur la supposition que la pression au contact A-C est nulle ne sont donc plus valables. Bien que Rây et Yana (30) signalent que le benzoate d'ammonium se décompose vers 60° C sous une pression de 10 mm., l'on ne possède malheureusement que peu de renseignements sur les systèmes univariants de ce genre. Mais à la rigueur plausible pour les systèmes (acides + NH_3), cette explication n'est pas valable pour les systèmes (bases + HCl) car leur vitesse ne serait pas alors proportionnelle à p^2, vers 25° C, c'est-à-dire précisément dans les intervalles de décroissance.

b) On sait d'autre part que l'*adsorption est une fonction décroissante de la température*. Les processus de diffusion intercristalline peuvent donc, dans certains cas, impliquer la diminution de μH, par suite de la diminution du coefficient K_2 de la formule (14). Cependant ici encore l'explication ne serait pas valable pour tous les systèmes, puisque l'influence de la pression sur la vitesse de neutralisation de bases (K proportionnel à p^2) est incompatible avec un processus de diffusion par activation de molécules adsorbées, également dans les intervalles de décroissance.

c) Il semble donc bien que l'on soit obligé de faire intervenir en outre les *particularités de structure* des sels engendrés, dont le mode de cristallisation dépend *a priori* de la température, d'au moins deux manières. Par la grosseur même des cristaux, d'autant plus importante que la température est plus haute, ce qui a pour effet de diminuer le nombre de limites granulaires accessibles au gaz, c'est à-dire n dans les formules (12) (13) (14). Par l'écart qui existe entre deux cristaux adjacents, d'autant plus petit que la température est plus élevée, ce qui a pour effet de diminuer d dans ces mêmes formules.

III. — Tous les phénomènes ainsi analysés peuvent évidemment se composer d'une manière plus ou moins compliquée et leurs parts respectives exactes seraient bien difficiles à apprécier, dans l'état actuel de nos connaissances. Dans un but de simplification, et tout au moins à

titre de première approximation, l'*interprétation quantitative* que nous proposons a donc été guidée, d'une part, par le souci de n'admettre qu'un nombre de facteurs variables strictement suffisant pour retrouver les résultats expérimentaux, et d'autre part, par un choix tel que les *mêmes facteurs* puissent expliquer les particularités de tous les systèmes étudiés.

A. — Quitte à regarder l'un des deux comme négligeable par rapport à l'autre chaque fois que les données s'y prêtent, nous considérons donc en principe le mécanisme générateur comme la *superposition de deux processus*. Un écoulement visqueux du gaz au milieu des craquelures du sel et une diffusion latérale des particules adsorbées le long des parois de ces mêmes craquelures.

B. — Nous admettons d'autre part que *le diamètre des craquelures est pratiquement constant* (cette manière de voir sera justifiée plus loin), mais que *leur nombre, d'autant moindre que les cristaux sont plus gros, est une fonction décroissante de la température*. Comme il n'est pas possible, en ce qui concerne une telle fonction, d'utiliser une expression physique concrète, nous nous contenterons d'une forme empirique appropriée :

a) L'idée la plus simple consisterait *à assimiler la courbe à sa tangente*, pour l'intervalle restreint de 0° à 50° C, c'est-à-dire poser :

$$n = a - b\mathrm{T} \qquad (a \text{ et } b = \text{constantes}).$$

Cette forme ne conviendrait cependant pas à tous les cas, et notamment pour le système β-naphtylamine-HCl, elle impliquerait l'annulation de la vitesse de réaction dès 35° C.

b) Comme la loi linéaire se traduit par une chute trop brutale, on peut chercher à l'amender en imposant une *concavité adéquate*, c'est-à-dire en écrivant :

$$n = a - b\mathrm{T} + c\mathrm{T}^2 \qquad (c \text{ étant une nouvelle constante}).$$

Mais on introduirait ainsi un paramètre nouveau, dont il n'est pas impossible de faire l'économie.

c) Physiquement parlant, *n ne peut tendre vers zéro qu'asymptotiquement*. En confondant la courbe avec son asymptote, on posera donc la condition supplémentaire :

$$\frac{dn}{d\mathrm{T}} = 0 \qquad \text{pour } n = 0$$

ce qui permet d'écrire l'équation à deux constantes seulement :

$$n = a(\mathrm{T} - \mathrm{T}_0)^2. \qquad (16)$$

C. — Par ailleurs, nous négligerons dans tout l'intervalle 0°-50° C les variations de l'*adsorption et de la viscosité du gaz*, de même que celles du facteur $\frac{1}{T}$ qui ne s'écarte pas de plus de ± 5 o/o de sa valeur moyenne.

D. — *En définitive*, en groupant les constantes et en tenant compte des formules (9) (11) (12) (14) (16), nous obtenons le coefficient de vitesse $\mathcal{K}$, *valable à pression fixe*, soit pour des aiguilles, soit pour des poudres :

$$\mathcal{K} = \alpha(T - T_0)^2[1 + \beta e^{-W/RT}]. \qquad (17)$$

Le premier terme représente la participation hydrodynamique et le second la participation intergranulaire. La température T_0 est celle à laquelle la vitesse de réaction est censée devenir négligeable.

Pour tenir compte de la pression, il faudrait écrire :

$$\mathcal{K} = \alpha'(T - T_0)^2[p^2 + \beta' p^\nu e^{-W/RT}]. \qquad (17')$$

mais nous ne disposons pas de données suffisantes pour une vérification étendue, et nous nous bornerons à constater que cette seconde formule est en accord avec tous les cas limites rencontrés, où l'un des processus est négligeable en regard de l'autre.

IV. — *Calcul numérique des paramètres.* — Pour avoir des valeurs aussi simples que possible, tous les résultats expérimentaux ont été transformés dans des systèmes d'unités adéquats. $\mathcal{K}$ a les dimensions L^2T^{-1}. Pour les systèmes (bases + HCl), les temps ont été évalués en heures et les longueurs en microns. Pour les systèmes (acides + NH_3), les temps ont été évalués en minutes et les longueurs en microns. $\mathcal{K}$ s'exprime donc en μ^2/heure pour les premiers et en μ^2/minute pour les seconds.

Les tableaux VII à XI donnent les expressions obtenues ainsi que la comparaison des résultats calculés aux résultats expérimentaux (les deux débits partiels hydrodynamique ($\mathcal{K}_1$) et intergranulaire ($\mathcal{K}_2$) sont aussi indiqués).

Les différences n'excèdent pas 10 o/o, ce qui représente 5 o/o seulement d'écart sur les degrés d'évolution réellement mesurés m. Or c'est là la précision même des expériences, et il n'y avait pas lieu de chercher à perfectionner les méthodes de calcul en vue d'aboutir à un accord plus serré. Voici quelques indications sur les modes de calculs :

A. Cas des systèmes (bases + HCl). — Nous appuyant sur la constatation expérimentale que le processus visqueux est pratiquement exclusif vers 25°, nous avons considéré le terme exponentiel comme négligeable, en regard de l'unité, aux températures les plus basses. D'où entre 0° et 25° C :

$$\mathcal{K} = \alpha(T - T_0)^2.$$

Les deux premiers résultats expérimentaux fournissent alors α et T_0. Pour les températures suivantes, on construit la courbe :

$$\left\{ \log\left[\frac{\mathcal{K}}{\alpha(T-T_0)^2} - 1\right], \frac{1}{T}\right\}.$$

Cette courbe s'est trouvée effectivement rectiligne pour les deux systèmes. D'où β et W.

B. Cas des systèmes (acides + NH_3). — On fixe tout d'abord T_0 en extrapolant intuitivement la branche descendante de la courbe ($\mathcal{K}$, T) jusqu'à l'axe de T. On construit ensuite un réseau de courbes :

$$\left\{ \log\left[\frac{\mathcal{K}}{(T-T_0)^2} - \alpha\right], \frac{1}{T}\right\}$$

en donnant à α diverses valeurs successives (fig. 47). On obtient ainsi

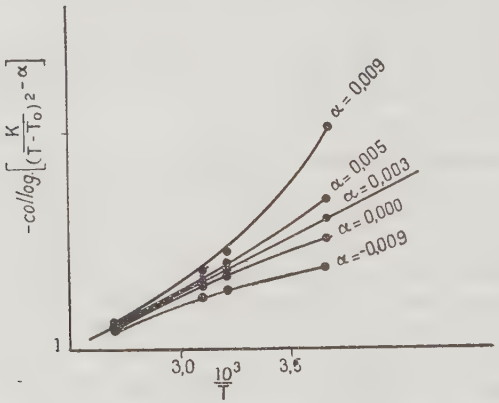


Fig. 47.

des lignes dont la concavité s'atténue, puis change de sens. La valeur de α qui fournit la représentation la mieux rectiligne est conservée. La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite correspondante fixent W et le produit $\alpha\beta$, d'où l'on tire β.

Pour l'acide benzoïque, il a été trouvé $\alpha = 0$, ce qui corrobore l'idée d'une diffusion intergranulaire exclusive à toutes les températures de l'intervalle.

V. — La comparaison des expressions numériques conduit à une constatation remarquable : *L'énergie d'activation est faible (13 200 et 9 160 cal. par mol.-g.) dans les systèmes (acides* + NH_3), *mais grande (45 520 et 44 290 cal. par mol.-g.) dans les systèmes (bases* + HCl).

Nous avons ainsi l'explication du fait qu'à la température ordinaire, les vitesses sont de 10 à 100 fois plus petites dans les seconds systèmes que dans les premiers.

L'on conçoit également pourquoi leurs coefficients, exprimés en fonction de la température, passent par un maximum dans les premiers cas et par un minimum dans les seconds. Les expressions algébriques qui les représentent comportent toujours un maximum suivi d'un minimum. Mais comme la diffusion intergranulaire se manifeste à des températures relativement basses (à cause de la faible énergie d'activation) pour les systèmes (acides + NH_3), c'est la seconde partie de la courbe qui apparaît seule dans l'intervalle 0-50° C. Tandis que, comme la diffusion intergranulaire ne se manifeste qu'à des températures plus élevées (à cause de la grande énergie d'activation) pour les systèmes (bases + HCl), c'est la première partie de la courbe qui apparaît seule dans l'intervalle 0°-50° C.

On peut évidemment se demander à quoi tiennent ces différences dans les énergies d'activation, qui, jusqu'à un certain point, mesurent la rigidité des liaisons des particules diffusantes par rapport aux parois qui les absorbent. Et ceci nous entraîne à distinguer deux modes de liaisons possibles.

La molécule d'acide chlorhydrique aisément ionisable, abandonne ses ions Cl^- sur les sommets où figurent les ions positifs aminés, à la surface du réseau cristallin, tandis que les ions H^+ se fixent sur les ions Cl^- du réseau. L'adsorption est alors une *adsorption activée* et les liaisons s'effectuent par *électrovalences* relativement rigides.

Une telle possibilité est exclue pour la molécule d'ammoniaque, dont l'ionisation est difficile, et qui par suite ne peut subir qu'une adsorption globale, due aux valences secondaires, par exemple en tant que dipôle, ou aux forces de Van der Vaals, relativement fragiles.

Après avoir constaté que tout se passe effectivement comme si la vitesse de réaction était la somme de deux termes du même ordre de grandeur, l'un représentant le débit d'un écoulement visqueux et l'autre celui d'une diffusion latérale, on peut chercher à atteindre *directement* l'ordre de grandeur commun, qui est celui de la vitesse de réaction elle-même, sur la base de la formule (12) :

Pour estimer d, nous supposons que la diffusion latérale s'effectue jusqu'à une distance de la paroi égale à environ 5 fois le diamètre moléculaire du gaz (1). C'est donc une épaisseur totale de $2 \times 25.10^{-8} = 5.10^{-7}$ qui se trouve ainsi prise sur le diamètre d. Il

(1) En réalité, l'atmosphère présente une concentration régulièrement décroissante depuis la paroi jusqu'à une distance d'environ 5 μ, limite approximative selon Jean Perrin des forces de cohésion intermoléculaire. La supposition faite revient à schématiser la zone de transition en en rapportant la moitié à la couche d'adsorption et l'autre moitié au gaz.

paraît d'autre part naturel, de réserver au débit visqueux une épaisseur de 3 à 10 fois plus grande, puisqu'il n'y a prédominance marquée ni d'un processus ni de l'autre. On posera donc $d = 1{,}5$ à 5.10^{-6} cm. C'est là à peine, il est vrai, l'ordre de grandeur des libres parcours gazeux dans les conditions normales et l'on pourrait se demander si la loi de Poiseuille est encore applicable à de tels canaux. La théorie de Knudsen, à laquelle on pouvait songer, a été élaborée pour rendre compte de l'écoulement sous *très basse pression*, et elle suppose l'absorption, suivie de la diffusion désordonnée, des molécules par la paroi. Si, par contre, on admet l'existence d'une couche d'adsorption pentamoléculaire sous les pressions courantes, les molécules qui s'écoulent, même dans les canaux de l'ordre des libres parcours, ne rencontrent pas la paroi, mais subissent des chocs élastiques sur d'autres molécules. Il n'y a donc pas de raison d'écarter la loi de Poiseuille.

Pour estimer n, nous rappellerons que les limites cristallines étaient parfaitement visibles au microscope, sur des aiguilles de benzoate d'ammonium d'environ 50 μ de diamètre. En évaluant grossièrement l'arête à 5 μ, le nombre de cristaux par centimètre carré de section sera $n = \frac{10^8}{25}$, d'autre part, $p = 10^6$ baryes ; $\eta \sim 10^{-4}$ C. G. S. ; $R \sim 10^8$; $T \sim 300^0$ $\mathcal{K}$.

On trouve en définitive en C. G. S. : $10^{-3} < \mu H < 10^{-11}$, soit pour $\mathcal{K}$, qui est sensiblement égale à 10^3 μH (v. p. 48 $10^{-10} < \mathcal{K} < 10^{-8}$. Ceci en C. G. S., c'est-à-dire en cm²/seconde. En cm²/minute unité choisie au cours de mesures on aura $5.10^{-9} < \mathcal{K} < 5.10^{-7}$ ce qui est l'ordre même des résultats expérimentaux.

Tableau VII

Système acide benzoïque + ammoniaque.

A. — Acide benzoïque en aiguilles.

$$(4{,}167 + m)\log(1 + 0{,}24m) + (1 - m)\log(1 - m) = \mathcal{K}\frac{t}{d_0^2}$$

sous H = 1 atmosphère.

$$K = 1{,}94.10^8(T - 333)^2.e^{-\frac{6\,600}{T}}\ \mu^2/\text{minute}.$$

T	$\mathcal{K}$ calc.	$\mathcal{K}$ exp.	T	K calc.	K exp.
273	22,5	21	313	55,7	60
295,5	52,3	50	333	25,2	25
303	60,7	65			

Tableau VIII

Système acide benzoïque + ammoniaque.

B. — Acide benzoïque en poudre.

$$5{,}167(1-m)^{\frac{2}{3}} - 4{,}167(1+0{,}24m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}\frac{t}{e_0^2}.$$

$$K = 2{,}23.10^8(T-333)^2\, e^{-\frac{6\,600}{T}}\ \mu^2/\text{minute}.$$

T	$\mathcal{K}$ calc.	$\mathcal{K}$ exp.	T	K calc.	K exp.
295,5 297	62,6 64,5	52,5 62,5	303	69,5	75,5

Tableau IX

Système acide cinnamique (en poudre) + ammoniaque.

$$7{,}289 - (1-m)^{\frac{2}{3}} - 6{,}289(1+0{,}159m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}\frac{t}{e_0^2}.$$

$$\mathcal{K} = 0{,}003(T-338)^2\left(1+3{,}09.10^7\, e^{-\frac{5\,580}{T}}\right)\mu^2/\text{minute}).$$

T	K_1	K_2	K calc.	K exp.
278,5	10,6	23,8	34,3	35
298	4,8	31,37	36,1	35
303	3,68	31,84	35,5	35
313	1,88	25,66	27,5	22
323	0,68	15,01	15,7	15

Tableau X

Système β-naphtylamine (pulvérisé) + HCl gaz.

$$6{,}2056 - (1-m)^{\frac{2}{3}} - 5{,}2056(1+0{,}1925m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}\frac{t}{e_0^2}.$$

$$\mathcal{K} = 0{,}0577(T-325)^2\left(1 + 4{,}46.10^{32}\, e^{-\frac{22760}{T}}\right)\mu^2/\text{heure}.$$

T	$\mathcal{K}_1$	$\mathcal{K}_2$	$\mathcal{K}$ calc.	$\mathcal{K}$ exp.
273	156	0,00028	156	156
295,5	50,2	6,6	56,8	54
297,9	42,4	12,4	44,8	48
308	16,68	58,68	75,4	74
318	2,83	106,8	110	120

Tableau XI

Système métanitraniline (en poudre) + HCl gaz.

$$5{,}3215 - (1-m)^{\frac{2}{3}} - 4{,}3125(1+0{,}231m)^{\frac{2}{3}} = \mathcal{K}\frac{t}{e_0^2}.$$

$$\mathcal{K} = 0{,}0193(T-389)^2\left[1 + 7{,}35.10^{29}\, e^{-\frac{22146}{T}}\right]\mu^2/\text{heure}.$$

T	$\mathcal{K}_1$	$\mathcal{K}_2$	$\mathcal{K}$ calc.	$\mathcal{K}$ exp.
273	25,97	0,00009	26	26
298	15,08	0,002	16	15,8
303	14,31	0,19	14,5	14,3
313	11,4	1,54	12,9	12,7
323	8,5	10,36	18,86	18,9

CONCLUSIONS

Dans le présent mémoire je rends compte des résultats de mes recherches sur les vitesses de neutralisations d'acides ou bases organiques solides par l'ammoniaque ou l'acide chlorhydrique gazeux.

Ce problème avait été déjà abordé vers 1906 par Hantsch et ses collaborateurs, en vue d'essayer de reconnaître, par une différence de comportement caractéristique, pseudo-bases ou pseudo-acides de bases ou acides vrais. En fait, non seulement aucune discrimination de ce genre n'a été mise en évidence, mais encore les expériences avaient accusé une irreproductibilité notable. Du point de vue théorique, en outre, la marche de ces réactions avait été interprétée d'une manière analogue à celle des systèmes homogènes, en considérant que les solides finement pulvérisés pouvaient se comporter comme des constituants gazeux et intervenir selon un « ordre » propre, ce qui est manifestement erroné et n'a d'ailleurs nullement été vérifié dans un intervalle de temps un peu notable. La reconsidération du sujet était donc intéressante.

I. — J'ai tout d'abord reconnu des fautes de technique dans ces travaux antérieurs. Les poudres y étaient en effet mêlées de verre pulvérisé pour éviter leur frittage et tassées dans des tubes étroits. Or d'une part, le verre pulvérisé adsorbe l'ammoniaque (fait déjà reconnu par Rây et Yana (30)) ou le gaz chlorhydrique (fait qui à ma connaissance n'avait encore fait l'objet d'aucune mesure) ; d'autre part les grains du solide sont inégalement baignés par le réactif gazeux dans des tubes étroits. Ceci explique la difficile reproductibilité des essais de Hantsch et ses collaborateurs.

II. — J'ai donc recherché les conditions optima d'étude expérimentale, en tenant compte des nécessités de disperser suffisamment la poudre, comme aussi de procéder au calibrage au moins approximatif de ses grains. Chaque préparation a été caractérisée par sa courbe de répartition dimensionnelle, déduite de mesures microscopiques et dont le maximum ou *épaisseur probable* s'est révélé un caractère suffisamment précis. Comparant en outre la méthode pondérale, qui mesure l'évolution au gain de poids des phases de fond, à la méthode volumique, qui le mesure à la perte de volume de la phase gazeuse,

j'ai reconnu la supériorité de la seconde que j'ai donc systématiquement utilisée. J'en ai discuté les causes d'erreurs et évalué les corrections opportunes, telle que celle d'adsorption de gaz par les parois vitreuses de l'appareil.

III. — Un grand nombre de systèmes ont été ainsi examinés. J'a rapporté diverses observations, au moins qualitatives, qui en décrivent le comportement général. Je n'ai toutefois retenu pour une étude quantitative complète, relativement bien accessible en raison de l'absence de phénomènes parasites perturbateurs et aussi d'une durée de réaction non exagérément longue que les systèmes : acide benzoïque-ammoniaque ; acide cinnamique-ammoniaque ; β-naphtylamine-acide chlorhydrique ; métanitraniline-gaz chlorhydrique.

IV. — Pour représenter rationnellement les résultats d'expérience, renonçant définitivement à la conception de Hantsch (existence d'un « ordre » par rapport au solide) j'ai essayé de généraliser la systématique actuellement admise pour les vitesses d'attaque de métaux à haute température, par des métalloïdes gazeux, ou même liquides, bien qu'il s'agisse ici de molécules compliquées et de réactions qui se déroulent au voisinage de la température ordinaire. Le succès obtenu montre que cette généralisation est légitime et que la cinétique des systèmes ici étudiés relève de mêmes principes généraux, sinon toujours de processus intimes identiques : ce sont les vitesses de diffusion qui s'établissent dans la couche de recouvrement du solide initial par le nouveau corps formé, qui gouvernent le plus souvent la transformation isotherme globale. La loi de Fick interprète la règle dite « parabolique », selon laquelle le carré de la quantité transformée est proportionnel au temps, *quand la surface du solide est constante* (évolution de lames).

V. — Ce point précis ne se vérifie d'ailleurs dans nos systèmes que dans des conditions plutôt particulières, car j'ai reconnu qu'une lame d'acide ou base solide, obtenue par coulée sous faible épaisseur, du corps fondu, présentait une *porosité* appréciable, due à la disjonction des cristaux pendant leur génération, et que des résultats qui recoupent ceux qui suivent, ne peuvent être asymptotiquement obtenus qu'en taillant une lame convenable dans un gros bloc résultant d'une solidification très lente.

VI. — J'ai donc de préférence étudié soit des aiguilles indépendantes les unes des autres, obtenues par sublimation, soit, comme Hantsch, des corps pulvérisés, mais calibrés. Mais la loi simple parabolique n'est plus justifiée, car la surface de réaction est alors variable, et l'intégration, en régime, de l'équation de Fick ne s'effectue plus de la même manière. Ces cas ont été envisagés pour d'autres systèmes, par

G. Valensi, qui a trouvé quelles étaient les fonctions F(m) du degré d'évolution m, alors proportionnelles au temps. La généralisation aux systèmes ici étudiés a été parfaitement vérifiée.

VII. — Selon G. Valensi, les coefficients angulaires des droites [F(m), t] sont d'autre part inversement proportionnels au carré de l'épaisseur initiale, ce qui peut encore s'exprimer par une loi « des temps correspondants », selon laquelle la marche de la réaction est indépendante des dimensions du solide, si l'on prend pour variable chronométrique le temps réduit τ, ou rapport du temps au carré de l'épaisseur initiale. Ceci m'a permis de réaliser des expériences tout à fait *reproductibles*, en adoptant comme variable chronométrique, quelle que fût la préparation, le *quotient du temps par le carré de l'épaisseur probable initiale*, qu'accuse, en son maximum, la courbe de répartition dimensionnelle.

VIII. — En possession de paramètres cinétiques désormais invariants, sous des conditions physiques données, il m'a donc été permis d'étudier les influences de la température et de la pression. Ici, les lois sont bien différentes de celles de l'attaque des métaux aux hautes températures. Pour les systèmes acides + ammoniaque, la vitesse passe par un *maximum* quand la température s'élève, et est proportionnelle à une puissance fractionnaire de la pression du gaz. Pour les systèmes bases + acide chlorhydrique, la vitesse passe par un *minimum*, quand la température s'élève et est proportionnelle au carré de la pression du gaz.

IX. — J'ai considéré qu'il y avait là des indications intéressantes quant au mécanisme intime des diffusions efficaces, et qu'il fallait plutôt considérer que celles-ci résultent d'un écoulement intercristallin libre (visqueux) ou entravé (par adsorption du gaz sur les parois des craquelures) que d'un écoulement *intraréticulaire*, lié au degré de de désordre des unités constitutives, comme dans les réactions des corps solides aux hautes températures.

Moyennant quelques hypothèses simplificatrices, et ne réalisant d'ailleurs sans doute qu'une approximation assez grossière, j'ai alors montré (en collaboration avec G. Valensi) que toutes les formes de courbes obtenues pouvaient s'interpréter par la superposition d'un processus visqueux et d'un processus entravé, dont les participations respectives ont été évaluées. Une formule générale à 4 constantes traduit la marche de toutes ces réactions, et est assez convenablement vérifiée par les résultats.

X. — Des comparaisons intéressantes entre les diffusions entravées des systèmes acides + ammoniaque et bases + acide chlorhydrique s'en déduisent. Pour les premiers, l'adsorption responsable d'une fai-

ble énergie d'activation semble être une adsorption simple de molécules entières du gaz. Pour les seconds, l'adsorption responsable d'une énergie d'activation environ 5 fois plus grande semble être une adsorption activée d'ions chlore et hydrogène.

XI. — Enfin, une évaluation *a priori* des vitesses de diffusion libres, par la simple application de la loi de Poiseuille, assigne à l'ordre de grandeur des vitesses à attendre, des limites entre lesquelles se classent effectivement tous les résultats obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Guichard. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **29** (1921), 312.
2. Y. Utida et M. Saito. — *Sc. Roy. Tohoku*, **43**, n° 4.
3. L. B. Pfeil. — *J. Iron and Steel Inst.*, **1** (1929), 501.
4. K. Fischbeck. — *Z. Metallkunde*, **24** (1932), 313.
5. B. M. Pilling et E. R. Bedworth. — *J. Inst. Med.*, **29** (1923), 529.
6. G. Valensi. — *C. R.*, **201** (1935), 523.
7. Mme G. Chauvenet et G. Valensi. — *C. R.*, **205** (1937), 317.
8. E. Berger. — *C. R.*, **158** (1914), 1502.
9. J. Joannis. — *C. R.*, **158** (1914), 1804.
10. G. Valensi. — *C. R.*, **205** (1936), 1154.
11. C. Wagner. — *Z. phys. Ch.*, B, **21** (1933), 25 ; **32** (1936), 447.
    C. Wagner (avec H. H. Baumbach). — *Z. phys. Ch.*, **24** (1934), 59.
    C. Wagner (avec K. Nagel). — *Z. phys. Ch.*, **25** (1934), 271.
    C. Wagner. — *Z. ang. Ch.*, **49** (1936), 375.
12. F. Trombe et Foex. — *Ann de Ch.*, **18** (1943), 97.
13. S. J. Dunn. — *Proc. Roy. Soc.*, **3** (1926), 203 et 210 ; *J. inst. Metal.*, **46** (1931), 25.
14. C. J. Smithels et C. E. Ransley. — *Proc. Roy. Soc.*, **150** (1935), 172.
15. G. Valensi. — *C. R.*, **201** (1935), 602 ; **202** (1936), 309 ; **202** (1935), 414 ; *Bull. Soc. Chim.* [5], **4** (1937), 405 ; [5], **4** (1937), 668.
16. Mme Markowska et G. Valensi. — *C. R.*, **208** (1939), 1648.
17. Mme Markowska et G. Valensi. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **6** (1939), 1522
18. Mme Markowska. — *C. R.*, **210** (1940), 291.
19. Mme Markowska. — *C. R.*, **208** (1939), 1727.
20. Mme Markowska. — *C. R.*, **209** (1939), 879.
21. Jost. — *Trans. Far. Soc.*, **34** (1938), 861.
22. Schotky. — *Z. physik. Ch.*, **29** (1935), B 335.
23. A. Hantsch. — *Z. phys. Ch.* (1904), 275.
24. A. Hantsch et Wiegner. — *Z. phys. Ch.* (1908).
25. T. Moore. — *Phys. Rev.*, **3** (1894), 321.
26. M. Guichard. — *Bull. Soc. Chim.*, **37** (1925), 251.
27. Lennard Jones. — *Trans. Farad. Soc.*, **28** (1932), 333.
28. T. Alty. — *Phil. Mag.*, **15** (1933), 1035.
29. R. M. Barrer. — *J. Chem. Soc.* (1924), 378.
30. C. Ray et Yana. — *J. Chem. Soc.*, **103** (1913), 1568.
31. G. Valensi. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **4** (1938), 1415.
32. A. F. H. Ward. — *Proc. Roy. Soc.* A, **133** (1931), 506.
33. A. Portevin, E. Prêtet et M. Jolivet. — *Rev. de métall.*, **31** (1934), 191, 186, 219.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Conductibilité électrique des cristaux.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 1er juin 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pr le Recteur de l'Académie de Paris,

Le Doyen de la Faculté des Sciences
chargé des fonctions de Recteur,

J. CABANNES.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 606, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 687. — 6-1947.